Tome 20 N° 6 Juin 1959

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LES TENSIONS THERMIQUES DANS LE MILIEU CRISTALLIN

Par J. LAVAL,

Collège de France, Paris.

Résumé. — Les forces de rappel développées par l'agitation thermique n'obéissent pas à la loi de Hooke. En conséquence, les atomes, en oscillant, exercent les uns sur les autres des forces répulsives sensiblement constantes au cours du temps. Les tensions thermiques que deux parties d'un cristal exercent l'une sur l'autre sont égales aux résultantes, rapportées à l'aire unitaire, des forces répulsives exercées par les atomes d'une partie sur les atomes de l'autre partie. Par cette définition, on parvient à évaluer les tensions thermiques en fonction de la température et des propriétés fondamentales du milieu cristallin : son énergie potentielle et ses translations élémentaires. On trouve, qu'aux températures basses et moyennes, les tensions thermiques sont proportionnelles aux carrés des amplitudes quadratiques moyennes des oscillations thermiques fondamentales.

Abstract. — Interatomic forces developed by thermal agitation do not obey Hooke's law. Consequently, by oscillating, the atoms exert on one another repulsive forces which are sensibly constant over a period of time. Therm alstrairs which two parts of a crystal exert on each other are equal to the resultants, referred to unit area, of the repulsive forces exerted by the atoms of one part upon the atoms of the other part. By this definition, it is possible to estimate the thermal tensions as a function of the temperature and of the fundamental properties of the crystalline medium : its potential energy and its elementary translations. We find that, at low and intermediate temperatures, thermal tensions are proportional to the squares of the average quadratic amplitudes of the fundamental thermal oscillations.

Je ferai usage du repère orthonormé, des symboles et des relations définis dans le mémoire intitulé « L'agitation thermique des atomes dans le milieu cristallin » [1], et je rappellerai les formules inscrites dans ce mémoire par leur numéro d'ordre suivi du chiffre romain I.

Les tensions thermiques et les forces qui les constituent sont analysables en composantes définies par des polynômes homogènes par rapport aux amplitudes moyennes $A_{S\tau}$ (24-I) des oscillations fondamentales. Je classerai ces composantes selon l'ordre de leur degré croissant par rapport aux mêmes amplitudes. Et, sauf indication contraire, le degré de toute grandeur prise en compte : force, tension,..., sera celui qui concerne les amplitudes $A_{S\tau}$. En outre, il sera entendu que le milieu cristallin est en équilibre thermique, c'est-à-dire à température constante et uniforme.

I. Les forces thermiques sensiblement constantes au cours du temps.

— Une force, $f_{\alpha}^{\overset{m}{j}}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), développée par l'agitation thermique, s'exerce sur chaque atome. Elle peut être résolue en composantes, $\varphi_{n\,\alpha}^{\overset{m}{j}}$, de degrés n croissant par rapport aux amplitudes $A_{S\tau}$; $n = 1, 2, 3 \ldots$ Et chaque force $\varphi_{2n\,\alpha}^{\overset{m}{j}}$, de degré pair ($n = 1, 2, 3 \ldots$), comprend elle-même une composante $f_{\theta_{2n}\,\alpha}^{\overset{m}{j}}$ sensiblement constante au cours du temps. De la sorte, dans un cristal maintenu à la même température, une force, $f_{\theta\,\alpha}^{\overset{m}{j}}$, sensiblement constante, s'exerce sur chaque atome :

$$f_{\theta\,\alpha}^{\overset{m}{j}} = \sum_{n} f_{\theta 2n\,\alpha}^{\overset{m}{j}} ; \qquad n = 1, 2, \ldots ; \tag{1}$$

et

$$f_{\theta 2\,\alpha}^{\overset{m}{j}} = \sum_{S\tau} f_{\theta 2\,\alpha . S\tau}^{\overset{m}{j}}$$

$$f_{\theta 4\,\alpha}^{\overset{m}{j}} = \frac{1}{2\,!} \sum_{S\tau} \sum_{S'\tau'} \left(f_{\theta 4\,\alpha . S\tau . S'\tau'}^{\overset{m}{j}} + f_{\theta 4\,\alpha , S\tau \pm S'\tau'}^{\overset{m}{j}} \right) \tag{2}$$

....

La force $f_{\theta 2\,\alpha , S\tau}^{\overset{m}{j}}$ (40-I) est développée par l'oscillation fondamentale $S\tau$, la force $f_{\theta 4\,\alpha . S\tau . S'\tau'}^{\overset{m}{j}}$ par deux oscillations fondamentales $S\tau$ et $S'\tau'$, la

force $f_{\theta 4 \, \substack{m \\ j \\ \alpha}, S\tau \pm S'\tau'}$, ... par la composante, du deuxième degré, de l'oscillation secondaire $S\tau \pm S'\tau'$ [1]. En général, toute force $f_{\theta 2n \, \substack{m \\ j \\ \alpha}}$ est la résultante de forces $f_{\theta 2n \, \substack{m \\ j \\ \alpha}, S\tau \ldots}$ développées individuellement par 1, 2, ..., n oscillations fondamentales, par une seule composante, celle qui a le degré $2n$, d'une seule oscillation secondaire, par plusieurs composantes d'oscillations secondaires différentes : si $2n_1$, $2n_2$, ..., sont les degrés de ces composantes

$$2an_1 + 2bn_2 + \ldots = 2n$$

a, b, ..., étant des nombres entiers. Et chaque force $f_{\theta 2n \, \substack{m \\ j \\ \alpha}, S\tau \ldots}$ se répète sur tous les atomes en même position dans la maille :

$$f_{\theta 2n \, \substack{m \\ j \\ \alpha}, S\tau \ldots} = f_{\theta 2n \, \substack{j \\ \alpha}, S\tau \ldots}$$

Enfin, compte tenu des relations (9-I), toute force $f_{\theta 2n \, \substack{m \\ j \\ \alpha}, S\tau \ldots}$, ... appliquée sur un atome, mj, peut être résolue en *forces élémentaires* : $f_{\theta 2n \, \substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha}, S\tau \ldots}$ exercées par un seul atome pk, $f_{\theta 2n \, \substack{m-pq \\ j\;kl \\ \alpha}, S\tau \ldots}$ exercées par deux atomes distincts pk et ql, ... :

$$f_{\theta 2n \, \substack{m \\ j \\ \alpha}, S\tau \ldots} = \sum_{pk} f_{\theta 2n \, \substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha}, S\tau \ldots} + \frac{1}{2!} \sum_{pq} \sum_{kl} f_{\theta 2n \, \substack{m-pq \\ j\;kl \\ \alpha}, S\tau \ldots} + \ldots \quad (3)$$

Parmi ces forces élémentaires, celles qui sont de beaucoup les plus importantes, sont les forces $f_{\theta 2 \, \substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha}, S\tau}$ et $f_{\theta 2 \, \substack{m-pq \\ j\;kl \\ \alpha}, S\tau}$:

$$f_{\theta 2 \, \substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha}, S\tau} = \frac{(A_{S\tau})^2}{4} \sum_{\beta\gamma} D^{\substack{m-p \\ j\;k}}_{\alpha\beta\gamma} \Phi^{\substack{m-p \\ j\;k}\;\beta\gamma}_{S\tau} \quad (4)$$

$$f_{\theta 2 \, \substack{m-pq \\ j\;kl \\ \alpha}, S\tau} = \frac{(A_{S\tau})^2}{2} \sum_{\beta\gamma} D^{\substack{m-p,m-q \\ j\;k\;j\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} \Psi^{\substack{m-p,m-q \\ j\;k\;j\;l}\;\beta\gamma}_{S\tau} \quad (5)$$

$$\beta, \gamma = 1, 2, 3$$

et

$$D^{\substack{m-p \\ j\;k}}_{\alpha\beta\gamma} = D_{2\,\substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha\beta\gamma}} + D_{3\,\substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha\beta\gamma}} = -D^{\substack{mpp \\ jkk}}_{\alpha\beta\gamma} \; (\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} \neq \boldsymbol{p} + \boldsymbol{k}) \quad (6)$$

$$D^{\substack{m-p,m-q \\ j\;k\;j\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} = -D^{\substack{mpq \\ jkl}}_{\alpha\beta\gamma};$$

$$(\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} \neq \boldsymbol{p} + \boldsymbol{q} \neq \boldsymbol{q} + \boldsymbol{l} \neq \boldsymbol{m} + \boldsymbol{j}) \quad (7)$$

$$\Phi^{\substack{m-p \\ j\;k}\;\beta\gamma}_{S\tau} = c^{j\beta} c^{j\gamma} \cos . 2\pi(\varphi^{j\beta} - \varphi^{j\gamma})$$
$$+ c^{k\beta} c^{k\gamma} \cos 2\pi(\varphi^{k\beta} - \varphi^{k\gamma})$$
$$- c^{j\gamma} c^{k\beta} \cos . 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{p}) - \varphi^{j\gamma} + \varphi^{k\beta}]$$
$$- c^{j\beta} c^{k\gamma} \cos . 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{p}) - \varphi^{j\beta} + \varphi^{k\gamma}] \quad (8)$$

$$\Phi^{\substack{m-p,m-q \\ j\;k\;j\;l}\;\beta\gamma}_{S\tau} = c^{j\beta} c^{j\gamma} \cos 2\pi(\varphi^{j\beta} - \varphi^{j\gamma})$$
$$+ c^{k\beta} c^{l\gamma} \cos 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{q}) - \varphi^{k\beta} + \varphi^{l\gamma}]$$
$$- c^{j\gamma} c^{k\beta} \cos 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{p}) - \varphi^{j\gamma} + \varphi^{k\beta}]$$
$$- c^{j\beta} c^{l\gamma} \cos 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{q}) - \varphi^{j\beta} + \varphi^{l\gamma}]. \quad (9)$$

Les coefficients $c^{j\beta}$, ..., $c^{l\gamma}$, et les phases $2\pi\varphi^{j\beta}$, ..., $2\pi\varphi^{l\gamma}$ se rapportent à l'oscillation principale $S\tau$.

Développons, en série, les énergies potentielles biatomiques $w^{\substack{m-p \\ j\;k}}$, triatomiques, $w^{\substack{m,p,q \\ j\,k\,l}}$, ... (2-I), d'abord par rapport aux déplacements absolus des atomes $u^{m\alpha}_j$, $u^{p\alpha}_k$, $u^{q\alpha}_l$, ..., puis par rapport à leurs déplacements relatifs $u^{m\alpha}_j - u^{p\alpha}_k$, $u^{m\alpha}_j - u^{q\alpha}_l$, ... Nous obtenons deux séries où les déplacements absolus $u^{m\alpha}_j$, $u^{p\beta}_k$, ..., leurs produits $u^{m\alpha}_j u^{p\beta}_k$, ..., comportent des coefficients égaux. Cela donne :

$$D_{2\,\substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha\beta\gamma}} = -\left[\frac{\partial^3 w^{mp}_{jk}}{\partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\alpha} \partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\beta} \partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\gamma}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{m-p}_{j\;k} = \boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k})}$$

$$D_{3\,\substack{m-p \\ j\;k \\ \alpha\beta\gamma}} = \sum_{ql} \left(\mathcal{W}^{\substack{m-p,q \\ j\;k\;l}}_{\alpha\beta\gamma} - \mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} - \mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\gamma\;\beta} + \mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} \right.$$
$$- \mathcal{W}^{\substack{q-m,m-p \\ l\;j\;j\;k}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} + \mathcal{W}^{\substack{q-m,m-p,p-q \\ l\;j\;j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} + \mathcal{W}^{\substack{q-m,p-q,m-p \\ l\;j\;k\;l\;j\;k}}_{\alpha\;\beta\;\gamma}$$
$$\left. - \mathcal{W}^{\substack{q-m,p-q \\ l\;j\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} \right) + \ldots$$

$$D^{\substack{m-p,m-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} = \left(\mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} - \mathcal{W}^{\substack{m-p,q-m \\ j\;k\;l\;j}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} - \mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} \right.$$
$$+ \mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q,q-m \\ j\;k\;k\;l\;l\;j}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} - \mathcal{W}^{\substack{q-m,m-p,p-q \\ l\;j\;j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} + \mathcal{W}^{\substack{q-m,m-p \\ l\;j\;j\;k}}_{\alpha\;\gamma\;\beta}$$
$$\left. + \mathcal{W}^{\substack{q-m,p-q \\ l\;j\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} - \mathcal{W}^{\substack{q-m,p-q \\ l\;j\;k\;l}}_{\alpha\;\gamma\;\beta} \right) + \ldots; \quad (10)$$

et

$$\mathcal{W}^{\substack{m-p,q \\ j\;k\;l}}_{\alpha\beta\gamma} = -\left[\frac{\partial^3 w^{mpq}_{jkl}}{\partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\alpha} \partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\beta} \partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\gamma}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{m-p}_{j\;k} = \boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k})}$$

$$\mathcal{W}^{\substack{m-p,p-q \\ j\;k\;k\;l}}_{\alpha\;\beta\;\gamma} = -\left[\frac{\partial^3 w^{mpq}_{jkl}}{\partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\alpha} \partial x^{\substack{m-p \\ j\;k}\,\beta} \partial x^{\substack{p-q \\ k-l}\,\gamma}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{m-p}_{j\;k} = \boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k};\; \boldsymbol{x}^{p-q}_{k\;l} = \boldsymbol{p} + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q} - \boldsymbol{l})}$$

$$\mathcal{D}^{\,m-p,\,p-q,\,q-m}_{\,j\ k\ \alpha\ k\ l\ \beta\ l\ j\ \gamma}$$

$$= -\left[\frac{\partial^3 w^{mpq}_{jkl}}{\partial x^{m-p\,\alpha}_{j\ \ k}\ \partial x^{p-q\,\beta}_{k\ \ l}\ \partial x^{q-m\,\gamma}_{l\ \ j}}\right]\left(x^{m-p}_{j\ \ k} = m + j - p - k\,;\right.$$

$$x^{p-q}_{k\ \ l} = p + k - q - l\,;$$

$$\left. x^{q-m\gamma}_{l\ \ j} = q + l - m - j\right). \qquad (11)$$

Les expressions des forces élémentaires $f_{\theta 2n}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau\ldots}$ et $f_{\theta 2n}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau\ldots}$, $n = 2, 3, \ldots$, s'obtiennent de même.

Cela posé, nous avons :

$$f_{\theta}{}^{m}_{j\,\alpha} = \sum_{pk} f_{\theta}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k} + \frac{1}{2\,!}\sum_{pq}\sum_{kl} f_{\theta}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl} + \ldots$$

et

$$f_{\theta}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k} = \sum_{S\tau} f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau}$$

$$+ \frac{1}{2\,!}\sum_{S\tau}\sum_{S'\tau'}\left(f_{\theta 4}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau,S'\tau'} + f_{\theta 4}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau\pm S'\tau'}\right) + \ldots$$

$$f_{\theta}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl} = \sum_{S\tau} f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau}$$

$$+ \frac{1}{2\,!}\sum_{S\tau}\sum_{S'\tau'}\left(f_{\theta 4}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau,S'\tau'} + f_{\theta 4}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau\pm S'\tau'}\right) + \ldots \qquad (12)$$

Au cours du temps les oscillations fondamentales échangent de l'énergie, par quantums $h\nu_{S\tau}$, leurs amplitudes moyennes $A_{S\tau}$ (24-I) varient, et les forces élémentaires $f_{\theta,2n}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau\ldots}$ $f_{\theta 2n}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau\ldots}$, fluctuent. Mais à température constante l'énergie de l'agitation thermique reste constante. Les quantums d'énergie perdus par des oscillations fondamentales sont repris par d'autres oscillations fondamentales. En conséquence, les forces globales $f_{\theta}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k}$, $f_{\theta}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl}$, ... (12) ne fluctuent pas sensiblement au cours du temps ; elles ont sensiblement pour expression :

$$f_{\theta}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k} = \sum_{S\tau} \overline{f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau}}$$

$$+ \frac{1}{2\,!}\sum_{S\tau}\sum_{S'\tau'}\left(\overline{f_{\theta 4}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau,S'\tau'}} + \overline{f_{\theta 4}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau\pm S'\tau'}}\right) + \ldots$$

$$f_{\theta}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl} = \sum_{S\tau} \overline{f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau}}$$

$$+ \frac{1}{2\,!}\sum_{S\tau}\sum_{S'\tau'}\left(\overline{f_{\theta 4}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau,S'\tau'}} + \overline{f_{\theta 4}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau\pm S'\tau'}}\right) + \ldots \qquad (13)$$

où $\overline{f_{2\theta}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau}}$, ..., $\overline{f_{\theta 4}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau\pm S'\tau'}}$, sont les intensités quadratiques moyennes des forces élémentaires.

II. Les tensions thermiques [2]. — Envisageons le cristal divisé par un plan P en deux parties A et B (*fig.* 3). La tension thermique $T_{\theta\alpha,AB}^{\gamma}$, dirigée suivant l'axe de coordonnées $\overrightarrow{Ox^{\alpha}}$, exercée, dans le plan P normal à l'axe $\overrightarrow{Ox^{\gamma}}$, par le demi-cristal A sur le demi-cristal B, est égale à la résultante, rapportée à l'aire unitaire, des forces $f_{\theta}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k}$, $f_{\theta}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl}$, ..., (12) exercées par les atomes pk, ql, ..., situés dans la partie A, sur les atomes mj, situés dans la partie B ; et, l'indice AB omis :

$$T_{\theta\alpha}^{\gamma} = T_{\theta 1\alpha}^{\gamma} + T_{\theta 2\alpha}^{\gamma} + \ldots\,; \quad \alpha, \gamma = 1, 2, 3. \qquad (14)$$

$$T_{\theta 1\alpha}^{\gamma} = \sum_{S\tau} T_{\theta 1\alpha,S\tau}^{\gamma}$$

$$T_{\theta 2\alpha}^{\gamma} = \frac{1}{2\,!}\sum_{S\tau}\sum_{S'\tau'}\left(T_{\theta 2\alpha,S\tau,S'\tau'}^{\gamma} + T_{\theta 2,S\tau\pm S'\tau'}\right) \qquad (15)$$

....

$T_{\theta 1\alpha,S\tau}^{\gamma}$ est la tension exercée par les forces élémentaires $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau}$, $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau}$, ... elle est donc développée par l'oscillation fondamentale $S\tau$; $T_{\theta 2\alpha,S\tau,S'\tau'}^{\gamma}$ est la tension exercée par les forces $f_{\theta 4}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau,S'\tau'}$, $f_{\theta 4}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau,S'\tau'}$, ..., elle est donc développée par les deux oscillations fondamentales $S\tau$ et $S'\tau'$; etc...

Au cours du temps, les *tensions élémentaires* $T_{\theta 1\alpha,S\tau}^{\gamma}$, $T_{\theta 2\alpha,S\tau,S'\tau'}^{\gamma}$, ..., fluctuent comme les forces élémentaires (3, 4, 5) qui les produisent. Mais, à température constante, l'agitation thermique conserve la même énergie, et les tensions globales $T_{\theta\alpha}^{\gamma}$ peuvent être tenues pour constantes. Les égalités (13) entre les forces entraînent des égalités semblables entre les tensions :

$$T_{\theta 1\alpha}^{\gamma} = \sum_{S\tau} \overline{T_{\theta 1\alpha,S\tau}^{\gamma}} \qquad (16)$$

$$T_{\theta 2\alpha}^{\gamma} = \frac{1}{2\,!}\sum_{S\tau}\sum_{S'\tau'}\left(\overline{T_{\theta 2\alpha,S\tau,S'\tau'}^{\gamma}} + \overline{T_{\theta 2\alpha,S\tau\pm S'\tau'}^{\gamma}}\right) \qquad (16\ bis)$$

....

$\overline{T_{\theta 2\alpha,S\tau}^{\gamma}}$, $\overline{T_{\theta 2\alpha,S\tau,S'\tau'}^{\gamma}}$, ..., étant les tensions quadratiques moyennes. Ainsi, les tensions thermiques se rapportent aux amplitudes quadratiques moyennes $\overline{A_{S\tau}}$ des oscillations fondamentales. Les tensions partielles $T_{\theta 1\alpha}^{\gamma}$, $T_{\theta 2\alpha}^{\gamma}$, ..., sont respectivement du premier, du second degré ... par rapport aux carrés $\overline{(A_{S\tau})^2}$ de ces amplitudes.

Les tensions thermiques dilatent le milieu cristallin. Les forces thermiques

$$f_{2\theta n}{}^{m-p}_{j\ \alpha\ k,S\tau\ldots}, \quad f_{\theta 2n}{}^{m-pq}_{j\ \alpha\ kl,S\tau\ldots},$$

(3, 4, 5) sont donc en majorité répulsives.

III. **Les tensions thermiques et les dimensions des trains d'ondes élastiques.** — J'ai supposé que les oscillations $u_{1j}^{m\alpha}{}_{.S\tau}$ (23-I) accomplies par les différents atomes d'un cristal ont toutes la même phase temporelle $2\pi\,\theta_{S\tau}$ (26-I), donc qu'elles forment un seul train d'ondes emplissant le cristal entier. En fait, les échanges d'énergie entre les oscillations fondamentales ont pour effet de fractionner les trains d'ondes élastiques. Et, selon Peierls et A. Herpin, la longueur de ces trains serait égale au libre parcours des phonons [3]. De la sorte, même si le cristal est minuscule, toute oscillation fondamentale, $S\tau$, forme plusieurs trains d'ondes. Chacun transporte des oscillations $u_{1j}^{m\alpha}{}_{.S\varepsilon}$ qui ont la même phase temporelle $2\pi\theta_{S\tau}$. Mais cette phase change d'un train d'ondes à un autre, et aux frontières des trains d'ondes, les oscillations $u_{1j}^{m}{}_{.S\tau}$ sont perturbées.

Les trains d'ondes, $S\tau$, formés par une même oscillation fondamentale $S\tau$ conservent, à toute température, des dimensions très grandes par rapport à la longueur d'onde élémentaire, Λ, celle qui se rapporte au vecteur d'onde fondamental $\boldsymbol{S}$; $\Lambda = 1/|\boldsymbol{S}|$ [1]. Ces dimensions excèdent le rayon d'action sensible R des forces de rappel $f_{1\,j\,\alpha}^{\;m-p}{}^{k}{}_{.S\tau}$ conformes à la loi de Hooke :

$$f_{1\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau} = \sum_{pk} C_{j\;\alpha\;\beta}^{\;m-p\;k}\, u_{1k}^{p\beta}{}_{.S\tau}. \tag{17}$$

Sinon, la matrice de Fourier serait indéterminée, les oscillations fondamentales ne formeraient plus de train d'ondes ([1]).

D'autre part, quand les distances

$$|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|, \quad |\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{q} - \boldsymbol{l}|, \ldots,$$

grandissent, les dérivées troisièmes $D_{jkl}^{mpq}{}_{\alpha\beta\gamma}$, quatrièmes $E_{jkls}^{mpqr}{}_{\alpha\beta\gamma\delta}$, ... (1,7-I) de l'énergie potentielle (2-I) tombent rapidement à zéro. Les forces thermiques répulsives $f_{\theta 2n\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau\ldots}$, $f_{\theta 2n\,j\,\alpha}^{\;m-pq\;k\,l}{}_{.S\tau\ldots}$, ... (3, 4, 5) admettent aussi un rayon d'action sensible r. Envisageons dans un cristal infiniment grand deux lames a et b, d'épaisseur r, séparées par un plan P (*fig.* 1), lequel divise le cristal en deux parties A et B. Les forces répulsives (3, 4, 5), exercées sur les atomes situés dans une lame a, par les atomes situés dans l'autre lame b, produisent dans le plan P des tensions thermiques qui se confondent sensiblement avec les tensions thermiques véritables, celles qui sont produites par les forces thermiques répulsives exercées sur tous les atomes en nombre infiniment grand, contenus dans la partie A du cristal, par tous les atomes, en nombre aussi infiniment grand, contenus dans l'autre partie B.

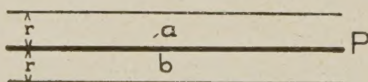


Fig. 1.

Lorsque les distances $|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|$, $|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{q} - \boldsymbol{l}|$, ..., augmentent, en restant en gros dans les mêmes rapports, les dérivées troisièmes $D_{jkl}^{mpq}{}_{\alpha\beta\gamma}$, quatrièmes $E_{jkls}^{mpqr}{}_{\alpha\beta\gamma\delta}$, ..., décroissent (en valeur absolue) plus vite que les dérivées secondes $C_{j\;\alpha\;\beta}^{\;m-p\;k}$ (6-I). Le rayon d'action sensible des forces thermiques répulsives est donc inférieur à celui des forces de rappel (17) proportionnelles aux élongations ; de ce fait, les trains d'ondes formés par les oscillations fondamentales conservent toujours des dimensions très grandes par rapport au rayon d'action sensible des forces thermiques.

Pendant tout le temps que deux atomes mj et pk se trouvent à l'intérieur d'un même train d'ondes $S\tau$, la force $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ reste conforme à l'expression (4). Quand la frontière qui sépare deux trains d'ondes $S\tau$ passe sur l'un ou sur l'autre des deux atomes mj et pk, et quand elle se déplace entre eux, la force $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ fluctue. Mais seules sont effectives les forces $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ qui s'exercent entre deux atomes séparés par une distance $|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|$ inférieure au rayon r de leur action sensible ; et les dimensions des trains d'ondes étant très grandes par rapport à ce rayon, les forces $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ effectives qui fluctuent forment à chaque instant une proportion minime des forces $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ effectives qui sont présentes ($S = 1, 2 \ldots N$; $\tau = 1, 2 \ldots 3g$) ([2]). En outre, cette proportion ([3]) décroît avec la distance $|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|$, elle est d'autant plus faible que les forces $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ sont plus intenses.

Lorsque deux atomes mj et pk se trouvent dans deux trains d'ondes distincts, ils effectuent des oscillations $u_{1j}^{m\alpha}{}_{.S\tau}$ et $u_{1k}^{p\alpha}{}_{.S\tau}$ dont les phases tem-

([1]) Toutes les expériences qui mettent en œuvre les oscillations thermiques du milieu cristallin : absorption et réflexions sélectives des radiations infra-rouge, effet Raman, diffusion des rayons X et des neutrons, etc..., révèlent des trains d'ondes élastiques.

([2]) N est le nombre des motifs cristallins qui constituent le cristal.

([3]) Soient L la dimension moyenne des trains d'ondes (moyenne en tous sens), et $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S}$ les forces répulsives qui s'exercent entre deux atomes séparés par une distance $|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|$ *sensiblement constante.* A chaque instant, la proportion des forces $f_{\theta 2\,j\,\alpha}^{\;m-p\;k}{}_{.S\tau}$ qui fluctent est de l'ordre de : $\frac{1}{3}\frac{|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|}{L}$.

porelles $2\pi\theta_{mj,S\tau}$ et $2\pi\theta_{pk,S\tau}$ sont différentes. Le facteur $\Phi^{m-p\beta\gamma}_{j\ k\ ,S\tau}$ (8) devient (les indices S et τ omis)

$$\begin{aligned}\Phi'^{m-p\beta\gamma}_{j\ k} = & c^{j\beta}\, c^{j\gamma} \cos 2\pi(\varphi^{j\beta} - \varphi^{j\gamma}) \\ & + c^{k\beta}\, c^{k\gamma} \cos 2\pi(\varphi^{k\beta} - \varphi^{k\gamma}) \\ & - c^{j\gamma}\, c^{k\beta} \cos 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p}) \\ & \qquad - \varphi^{j\gamma} + \varphi^{k\beta} - (\theta^{mj} - \theta^{pk})] \\ & - c^{j\beta}\, c^{k\gamma} \cos 2\pi[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p}) \\ & \qquad - \varphi^{j\beta} + \varphi^{k\gamma} - (\theta^{mj} - \theta^{pk})].\end{aligned}$$

Au cours du temps, la différence de phase $2\pi(\theta_{mj} - \theta_{pk})$ varie et prend, sans doute, uniformément toutes les grandeurs entre 0 et 2π ; le facteur $\Phi'^{m-p\beta\gamma}_{j\ k}$ oscille autour de la moyenne

$$\begin{aligned}\overline{\Phi'^{m-p\beta\gamma}_{j\ k}} = & c^{j\beta}\, c^{j\gamma} \cos 2\pi(\varphi^{j\beta} - \varphi^{j\gamma}) \\ & + c^{k\beta}\, c^{k\gamma} \cos 2\pi(\varphi^{k\beta} - \varphi^{k\gamma})\end{aligned}$$

laquelle est sensiblement la moyenne des facteurs $\Phi^{m-p\beta\gamma}_{j\ k\ ,S\tau}$, prise sur toutes les translations $|\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p}|$ du réseau cristallin ($\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ constants). De ce fait, les différences entre les phases temporelles des oscillations $u_1{}^{m\alpha}_{j\ ,S\tau}$ (23-I) transportées par deux trains d'ondes distincts n'entraînent qu'une variation minime des forces $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha\ ,S\tau}$.

Les fluctuations des forces $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ kl}{}_{\alpha\ ,S\tau}$ sont plus fréquentes et plus amples ; car les 3 atomes mj, pk et ql peuvent se trouver au même instant dans trois trains d'ondes $S\tau$ distincts. Mais entre les atomes séparés par des distances sensiblement égales :

$$|\boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{p}-\boldsymbol{k}| \simeq |\boldsymbol{p}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}-\boldsymbol{l}| \simeq |\boldsymbol{q}+\boldsymbol{l}-\boldsymbol{m}-\boldsymbol{j}|$$

les forces $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ kl}{}_{\alpha\ ,S\tau}$ sont toujours extrêmement faibles par rapport aux forces $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha\ ,S\tau}$:

$$\sum_{ql} f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ kl}{}_{\alpha\ ,S\tau} \ll f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha}.$$

Ce sont les forces $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha\ ,S\tau}$ qui produisent la majeure partie des tensions thermiques.

Ainsi, les tensions thermiques sont perturbées par l'incohérence des oscillations $u_1{}^{m\alpha}_{j\ ,S\tau}$ transportées par des trains d'ondes différents. Les forces $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha\ ,S\tau}$ et $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ kl}{}_{\alpha\ ,S\tau}$ n'ont pas exactement, dans le temps, les intensités moyennes données par les expressions (4 et 5) [4]. Mais entre les forces $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha\ ,S\varepsilon}$, $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ kl}{}_{\alpha\ ,S\tau}$, véritables, et les forces définies par les expressions (4 et 5), l'écart reste léger. Il diminue quand les trains d'ondes élastiques $S\tau$ grandissent, donc quand la longueur d'onde élémentaire Λ s'accroît. Et les forces $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ k}{}_{\alpha\ ,S\tau}$, les plus intenses, celles qui sont développées par les oscillations acoustiques de basse fréquence, ne sont pas sensiblement affectées par l'incohérence des oscillations transportées par des trains d'ondes distincts.

Recherchant les propriétés essentielles des tensions thermiques, je continuerai à faire état de forces thermiques répulsives produites par des oscillations fondamentales qui forment un seul train d'ondes dans tout le volume du cristal.

[4] L'écart croît avec le degré n des forces thermiques répulsives ; car les trains d'ondes formés par une oscillation secondaire sont de volume d'autant plus petit que le degré n de l'oscillation est plus élevé. Mais, sauf aux températures proches du point de fusion, les tensions secondaires $T_{\theta 2\alpha}^{\gamma}$, $T_{\theta 3\alpha}^{\gamma}$, ... (14) sommées donnent un total qui est minime par rapport à la tension principale $T_{\theta 1\alpha}^{\gamma}$.

IV. **Les conditions d'équilibre du milieu cristallin.** — L'équilibre du milieu cristallin exige deux conditions [4] :

1° Les deux forces, constantes dans le temps, appliquées sur chaque atome, l'une $f_{\theta}{}^{m}_{j}{}_{\alpha}$ (1), développée par l'agitation thermique, l'autre $-B^{m}_{j}{}_{\alpha}$ (11-I) par la dilatation thermique, se compensent :

$$f_{\theta}{}^{m}_{j}{}_{\alpha} - B^{m}_{j}{}_{\alpha} = 0. \qquad (18)$$

2° Les tensions $T_{d\alpha,AB}^{\gamma}$ (15 ; 16-I) produites par la dilatation thermique, sont égales et opposées aux tensions thermiques $T_{\theta\alpha,AB}^{\gamma}$ (14)

$$T_{d\alpha,AB}^{\gamma} + T_{\theta\alpha,AB}^{\gamma} = 0. \qquad (19)$$

Supposons la position moyenne de chaque atome sur un centre de symétrie. A tout atome pk correspond un atome $p'k$, à tout atome ql correspond un atome $q'l$, . . . tels que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{k} &= -(\boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{p}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{l} &= -(\boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{q}-\boldsymbol{l}) \\ \boldsymbol{p}'+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{l} &= -(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}-\boldsymbol{l}). \qquad (20) \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}$$

D'autre part, les oscillations fondamentales se propagent avec une vitesse uniforme et sont rectilignes :

$$\varphi_{j\alpha,S\tau} = \varphi_{i,S\tau} = -\boldsymbol{Sj}$$

donc

$$\begin{aligned}\cos 2\pi(\nu_{S\tau}\, t - \boldsymbol{Sm} + \varphi_{j\alpha,S\tau} + \theta_{S\tau}) \\ = \cos 2\pi[\nu_{S\tau}\, t - \boldsymbol{S}(\boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}) + \theta_{S\tau}].\end{aligned}$$

Et, compte tenu des égalités (20) les facteurs $\Phi^{m-p\beta\gamma}_{j\ k\ ,S\tau}$ et $\Phi^{m-p,m-q\beta\gamma}_{j\ k\ j\ l\ ,S\tau}$ (8-9) satisfont les relations :

$$\Phi^{m-p'\beta\gamma}_{j\ k,S\tau} = \Phi^{m-p\beta\gamma}_{j\ k,S\tau}$$

$$\Phi^{m-p',m-q'\beta\gamma}_{j\ k\ j\ l,S\tau} = \Phi^{m-p,m-q\beta\gamma}_{j\ k\ j\ l,S\tau}.$$

D'autre part, nous avons :

$$D^{\;m-p'}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \beta\gamma}} = -D^{\;m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \beta\gamma}}$$

$$D^{\;m-p',m-q'}_{\substack{j\ k\ j\ \ l\\ \alpha\ \beta\ \ \gamma}} = -D^{\;m-p,m-q}_{\substack{j\ k\ j\ \ l\\ \alpha\ \beta\ \ \gamma}}.$$

En conséquence, les forces $f_{\theta 2}{}^{\;m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ ,s\tau}}$, $f_{\theta 2}{}^{\;m-pq}_{\substack{j\ kl\\ \alpha\ ,s\tau}}$ (4, 5) exercées sur un même atome mj, sont deux à deux égales et opposées

$$f_{\theta 2}{}^{\;m-p'}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ ,s\tau}} = -f_{\theta 2}{}^{\;m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ ,s\tau}}$$

$$f_{\theta 2}{}^{\;m-p'q'}_{\substack{j\ kl\\ \alpha\ ,s\tau}} = -f_{\theta 2}{}^{\;m-pq}_{\substack{j\ kl\\ \alpha\ ,s\tau}}.$$

Ces forces sont donc une résultante nulle [5] :

$$f_{\theta 2}{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}} = 0. \qquad (21)$$

Les dérivées de l'énergie potentielle de rang impair (les dérivées troisièmes, cinquièmes, ...) sont des fonctions impaires des translations $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{q} - \boldsymbol{l}$, ... du milieu cristallin; donc les forces $f_{\theta 2n}{}^{\;m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ ,s\tau\ldots}}$, $f_{\theta 2n}{}^{\;m-pq}_{\substack{j\ kl\\ \alpha\ ,s\tau\ldots}}$, appliquées sur un même atome, se font aussi équilibre (2)

$$f_{\theta 2n}{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}} = 0\ ; \quad n = 2, 4, \ldots \qquad (21\ bis)$$

Et, compte tenu de (1), nous avons :

$$f_{\theta}{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}} = 0. \qquad (22)$$

J'ai fait état de trains d'ondes élastiques illimités. Ils sont de dimensions bornées. De ce fait, les forces $f_{\theta 2n}{}^{\;m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ ,s\tau\ldots}}$, $f_{\theta 2n}{}^{\;m-pq}_{\substack{j\ kl\\ \alpha\ ,s\tau\ldots}}$ fluctuent quand la frontière entre deux trains d'onde passe entre les atomes mj et pk, entre les atomes mj et ql, ... Mais, dans le milieu cristallin en équilibre thermique, ces fluctuations se compensent à chaque instant. La force $f_{\theta}{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}}$ reste donc nulle. Ainsi, lorsque chaque atome se trouve sur un centre de symétrie les conditions d'équilibre (18) se traduisent par des identités.

Dans la plupart des espèces cristallines les atomes ne sont pas situés ou seulement situés en partie sur des centres de symétrie. Et les égalités (21 et 21 *bis*) ne sont plus imposées par la symétrie du milieu cristallin [6]. Mais, si les forces thermiques répulsives appliquées sur chaque atome n'avaient pas une résultante nulle, les conditions d'équilibre (18) ne seraient pas remplies. Les égalités (22) restent donc satisfaites quelles que soient la structure atomique et la symétrie du milieu cristallin.

V. **Grandeurs relatives des tensions $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$, $T_{\theta 2\alpha}^{\ \gamma}$, ...** — Dans de larges intervalles de température la variation de la dilatation thermique reste sensiblement proportionnelle à celle des tensions thermiques. D'autre part, aux températures moyennes, dès que toutes les oscillations fondamentales ont une énergie voisine de $k\Theta$ [7], les tensions $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$ croissent approximativement comme la température absolue Θ, les tensions $T_{\theta 2\alpha}^{\ \gamma}$ comme Θ^2, les tensions $T_{\theta 3\alpha}^{\ \gamma}$ comme Θ^3, ... ; et l'expérience révèle que les coefficients de dilatation thermique demeurent sensiblement constants, donc que la dilatation thermique varie suivant la même loi que les tensions $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$. Cet accord prouve qu'aux températures moyennes les tensions secondaires $T_{\theta 2\alpha}^{\ \gamma}$, $T_{\theta 3\alpha}^{\ \gamma}$, ... sont encore minimes par rapport aux tensions principales $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$. Sinon à ces températures, les coefficients de dilatation linéaire ne resteraient pas sensiblement constants : par exemple, si les tensions $T_{\theta 2\alpha}^{\ \gamma}$ atteignaient seulement le dixième des tensions $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$, les coefficients de dilatation seraient des fonctions linéaires de la température ; ils augmenteraient ou diminueraient [8] nettement quand la température s'élèverait seulement de quelques degrés centésimaux.

Donc, aux températures basses et même aux températures moyennes, les tensions thermiques se réduisent sensiblement aux tensions principales $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$; et les amplitudes $\overline{A_{s\tau}}$ se confondent, à des écarts minimes près, avec les amplitudes quadratiques moyennes d'oscillations harmoniques indépendantes :

$$\overline{(A_{s\tau})^2} = \frac{2\hbar}{M\omega_{s\tau}}\left(\frac{1}{\exp.\dfrac{\hbar\omega_{s\tau}}{k\Theta} - 1} + \frac{1}{2}\right) \qquad (23)$$

M étant la masse du cristal.

VI. **Calcul des tensions thermiques qui ont lieu dans un cristal à basse ou à moyenne température.** — J'évaluerai les tensions thermiques qui ont lieu dans un cristal cubique centré. le motif monoatomique, tel un cristal de fer α. Cette structure

[5] Rappelons que la stabilité du milieu cristallin soumis aux tensions thermiques implique que la force $-B{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}}$ (11-I) soit nulle.

[6] Notons que les conditions d'équilibre (18) et (19) sont des conditions de stabilité nécessaires mais non suffisantes. Compte tenu de l'agitation thermique, la stabilité est seulement atteinte si *l'énergie libre du milieu cristallin est minimum*. Par exemple, les forces $-B{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}}$ (11-I) et $f_{\theta}{}^{m}_{\substack{j\\ \alpha}}$ (1,2) et les tensions $T_{d\tau}^{\ \gamma}$ et $T_{\theta\tau}^{\ \gamma}$ qui ont lieu dans les cristaux de fer satisfont constamment les égalités (18) et (19) en raison de la symétrie du milieu cristallin. Néanmoins les cristaux de fer subissent deux transformations allotropiques.

[7] k est la constante de Boltzmann ; $k = 1{,}38 \times 10^{-16}$ erg/degré.

[8] Les coefficients de dilatation linéaire augmenteraient ou diminueraient selon que la tension secondaire $T_{\theta 2\alpha}^{\ \gamma}$ a le sens de la tension principale $T_{\theta 1\alpha}^{\ \gamma}$ ou le sens opposé.

étant simple, le calcul est allégé et ne comporte nulle restriction essentielle. La méthode que je vais suivre s'applique à l'évaluation des forces thermiques qui s'exercent dans n'importe quel cristal.

Je me référerai à la maille cubique, les 2 atomes qu'elle renferme placés sur une diagonale à égales distances du centre (*fig.* 2), et je prendrai les translations fondamentales du réseau cristallin égales aux arêtes $\boldsymbol{l}_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) de cette maille :

$$\boldsymbol{m} = \sum_\alpha m_\alpha \boldsymbol{l}_\alpha \; ; \quad \boldsymbol{p} = \sum_\alpha p_\alpha \boldsymbol{l}_\alpha \; ; \; \ldots \; ; \; |\boldsymbol{l}^\alpha| = l$$

$$m_\alpha, p_\alpha, \ldots = \ldots -2 \; ; \; -1 \; ; \; 0 \; ; \; 1 \; ; \; 2 \; ; \; \ldots$$

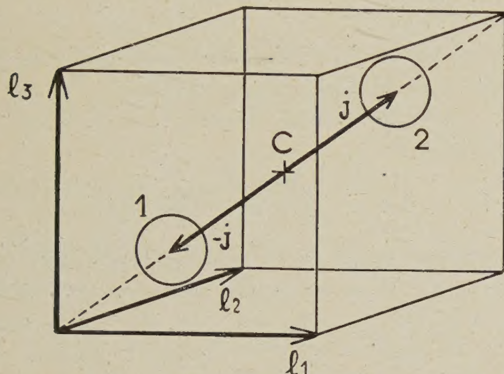


Fig. 2.

Ainsi, les 2 atomes contenus dans la maille cubique sont situés, l'un à l'extrémité du vecteur

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{4} \sum_\alpha \boldsymbol{l}_\alpha$$

mené depuis le centre, l'autre à l'extrémité du vecteur $-\boldsymbol{j}$. L'indice 1 sera affecté aux atomes en position $-\boldsymbol{j}$, l'indice 2 aux atomes en position $\boldsymbol{j}$. En outre, je ferai état du motif cristallin formé par ces deux atomes de masses égales,

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu.$$

Le motif cristallin véritable étant monoatomique toutes les oscillations fondamentales sont rectilignes et se propagent avec une vitesse uniforme :

$$\varphi^{1\alpha}{}_{,S\tau} = \boldsymbol{Sj} \; ; \quad \varphi^{2\alpha}{}_{,S\tau} = -\boldsymbol{Sj} \; ; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Chaque vecteur d'onde fondamental pilote seulement 3 oscillations qui sont orthogonales : $\tau = 1, 2, 3$;

$$c^{1\alpha}{}_{,S\tau} = c^{2\alpha}{}_{,S\tau} = c^{\alpha}{}_{,S\tau} \; ;$$

et, compte tenu de (24-I)

$$\sum_\alpha c^{\alpha}{}_{,S\tau}\, c_{\alpha,S\tau} = 1.$$

En conséquence, les facteurs $\Phi^{\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p}\,\beta\gamma}_{j\;\;k}{}_{,S\tau}$ (8) et $\Phi^{\boldsymbol{m}-\boldsymbol{p},\boldsymbol{m}-\boldsymbol{q}\,\beta\gamma}_{j\;\;k\;\;j\;\;l}{}_{,S\tau}$ (9) ont pour expression (les indices S et τ omis) :

$$\Phi^{\boldsymbol{a}\;\beta\gamma}_{11} = \Phi^{\boldsymbol{a}\;\beta\gamma}_{22} = 4c^\beta c^\gamma \sin^2 . \pi \boldsymbol{Sa}$$

$$\Phi^{\boldsymbol{a}\;\beta\gamma}_{12} = 4c^\beta c^\gamma \sin^2 . \pi \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a} - \boldsymbol{r})$$

$$\Phi^{\boldsymbol{a}\;\beta\gamma}_{21} = 4c^\beta c^\gamma \sin^2 . \pi \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{r})$$

$$\Phi^{\boldsymbol{a}\;,\boldsymbol{b}\;\beta\gamma}_{11\;11} = \Phi^{\boldsymbol{a}\;,\boldsymbol{b}\;\beta\gamma}_{22\;22} = 2c^\beta c^\gamma [\sin^2 . \pi \boldsymbol{Sa} + \sin^2 \pi \boldsymbol{Sb} - \sin^2 . \pi \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b} - \boldsymbol{a})]$$

$$\Phi^{\boldsymbol{a}\;,\boldsymbol{b}\;\beta\gamma}_{11\;12} = 2c^\beta c^\gamma [\sin^2 . \pi \boldsymbol{Sa} + \sin^2 . \pi \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b} - \boldsymbol{r}) - \sin^2 . \pi \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b} - \boldsymbol{a} - \boldsymbol{r})]$$

....

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{b} = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{q} \; ; \; \boldsymbol{r} = 2\boldsymbol{j} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \boldsymbol{l}_\alpha. \quad (24)$$

Prenons les axes de coordonnées dirigés suivant les axes de symétrie quaternaires, l'origine dans un plan P (100) qui divise le cristal en deux parties A et B (*fig.* 3) ; et, au lieu des strates 100 véritables, d'épaisseur $\frac{l}{2}$, envisageons des strates 100 : S_1, S_2, S_3, ... S_p d'épaisseur l égale à la hauteur de la maille cubique. Nous nous proposons d'évaluer la tension thermique, $T_{\theta\alpha,S\tau}^{1}$, développée par l'oscillation fondamentale $S\tau$, exercée dans le plan P (100) suivant l'axe des coordonnées $\overrightarrow{Ox^\alpha}$, par le demi-cristal A sur le demi-cristal B.

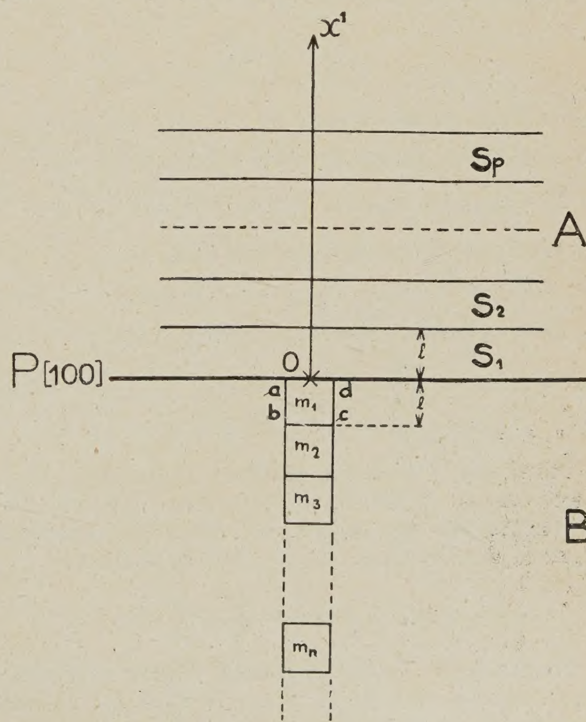


Fig. 3.

Les forces thermiques répulsives qui sont développées par une oscillation fondamentale $S\tau$

peuvent être classées en deux groupes ; ce sont, les indices S et τ omis :

$$f_{\theta 2}{}^{\overset{m-p}{j}}{}_{\alpha}{}^{k} ; \quad f_{\theta 2}{}^{\overset{m-pp}{j}}{}_{\alpha}{}^{kl} \; (k \neq l) \qquad \text{I}$$

et

$$f_{\theta 2}{}^{\overset{m-pq}{j}}{}_{\alpha}{}^{kl} \; (p \neq q) \qquad \text{II}$$

$$j, k = 1, 2.$$

Chaque force du groupe I est exercée par un seul atome pk, ou par deux atomes pk et pl mais qui sont situés dans la même maille p. Chaque force du groupe II est exercée par deux atomes pk et ql situés dans deux mailles p et q différentes.

Sommons les forces du groupe I, exercées par les atomes de la strate S_p contenue dans le demi-cristal A sur les deux atomes du motif m_1, situés dans la maille $abcd$ qui se trouve immédiatement au-dessous du plan P. Soit $f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_1}}_{\alpha}$ la résultante trouvée.

Les forces du groupe I exercées par tous les atomes du demi-cristal A sur les deux atomes du motif m_1 donnent une résultante

$$f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{A}{m_1}}_{\alpha} = \sum_p f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_1}}_{\alpha}.$$

De même, les forces du groupe I, exercées par le demi-cristal A sur le motif m_n contenu dans le demi-cristal B, ont pour somme :

$$f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{A}{m_n}}_{\alpha} = \sum_p f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$$

$f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$ étant la résultante des forces du groupe I exercée par la strate S_p sur le même motif m_n.

Remarquons que la force $f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$ exercée par la strate S_p sur le motif m_n est égale à la force $f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_{p+n-1}}{m_1}}_{\alpha}$ exercée par la strate S_{p+n-1} sur le motif m_1. Donc la force $f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_1}}_{\alpha}$ (p constant) se répète p fois parmi les composantes $f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$, $p = 1, 2, 3, \ldots$ des forces $f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{A}{m_n}}_{\alpha}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$

Ainsi, les forces du groupe I exercées par le demi-cristal A sur la demi-rangée (100), formée par les motifs $m_1, m_2, m_3, \ldots m_n, \ldots$, contenus dans le demi-cristal B, ont une résultante :

$$R_{\mathrm{I}\alpha} = \sum_n f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{A}{m_n}}_{\alpha} = \sum_p p f_{\mathrm{I}}{}^{\overset{S_p}{m_1}}_{\alpha}.$$

Sommons les forces du groupe II exercées sur les deux atomes du motif m_n, par tous les couples d'atomes pk, ql, formés par un atome pk, situé dans la strate S_p, et par un atome ql situé dans la strate S_q ; $q \geqslant p$. Soit $f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_{p-q}}{m_n}}_{\alpha}$ la résultante de ces forces. Posons :

$$f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha} = \sum_{q \geqslant p} f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_{p-q}}{m_n}}_{\alpha}.$$

Les forces du groupe II exercées par le demi-cristal A sur le motif m_n donnent une résultante

$$f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{A}{m_n}}_{\alpha} = \sum_p f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}.$$

La force $f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$ est égale à la force $f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_{p+n-1}}{m_1}}_{\alpha}$. Donc, la force $f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$, p constant, se répète aussi p fois parmi les composantes $f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_p}{m_n}}_{\alpha}$, $p = 1, 2, 3$ des forces $f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{A}{m_n}}_{\alpha}$.

Et les forces du groupe II exercées par le demi-cristal A sur la demi-rangée (100) $m_1, m_2, m_3, \ldots, m_n \ldots$ contenue dans le demi-cristal B ont donc une résultante

$$R_{\mathrm{II}\alpha} = \sum_n f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{A}{m_n}}_{\alpha} = \sum_p p f_{\mathrm{II}}{}^{\overset{S_p}{m_1}}_{\alpha}.$$

Au total, sous l'action de l'oscillation fondamentale $S\tau$, le demi-cristal A exerce sur la demi-rangée (100), $m_1, m_2, m_3, \ldots$ contenue dans le demi-cristal B, une force $R_{\mathrm{I}\alpha.S\tau} + R_{\mathrm{II}\alpha.S\tau}$, appliquée dans le plan P (100), sur la face supérieure de la maille $abcd$, donc sur une aire

$$s = l_2 l_3 = l^2.$$

Cette force produit une tension

$$T^{1}_{\theta\alpha.S\tau.AB} = \frac{R_{\mathrm{I}\alpha.S\tau} + R_{\mathrm{II}\alpha.S\tau}}{s}$$

$$= \frac{R_{\mathrm{I}\alpha.S\tau} + R_{\mathrm{II}\alpha.S\tau}}{v} l_1$$

v est le volume de la maille cubique [9] :

$$v = sl_1 = l^3.$$

Compte tenu des expressions (6), (7) et (24) il vient :

$$T^{1}_{\theta\alpha.S\tau.AB}$$

$$= -\frac{1}{v} (A_{S\tau})^2 \sum_{\beta\gamma} c^{\beta}{}_{.S\tau}\, c^{\gamma}{}_{.S\tau} (\xi^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau} + \sigma^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau} + \psi^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}) \qquad (25)$$

et, les indices S et τ omis [10],

$$\xi^{1}_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{\substack{a \\ a^1 < 0}} \Big[2 D^{\overset{a}{11}}_{\alpha\beta\gamma} \sin^2 \pi\, Sa + D^{\overset{a}{12}}_{\alpha\beta\gamma} \sin^2 \pi\, S(a - r)$$

[9] Le volume de la maille élémentaire est $v/2$.

[10] Dans le cas traité, la maille élémentaire renferme un seul atome. En conséquence, les composantes tensorielles $\xi^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}$, $\sigma^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}$ et $\psi^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}$ sont fonctions seulement du vecteur d'onde S. Mais, en général, le motif cristallin est polyatomique et dans ce cas, $\xi^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}$, $\sigma^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}$, $\psi^{1}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}$ sont fonctions aussi de τ, soit du genre de l'oscillation fondamentale prise en compte.

$$+ D^{\;a}_{\substack{21\\ \alpha\beta\gamma}} \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r})\Big]\, a^1 \qquad (26)$$

$$\sigma^1_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{\substack{a\\ a_1<0}} \Big\{ D^{\;a\;a}_{\substack{11\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} [\sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}]$$

$$+ D^{\;a\;a}_{\substack{21\,22\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} [\sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}] \Big\}\, a^1 \qquad (27)$$

$$\psi^1_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{\substack{a\\ a_1<0}} \Big[\frac{1}{2} \sum_{\substack{b\\ b_1=a_1}} \Big(2\, D^{\;a\;b}_{\substack{11\,11\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{11\;11} + D^{\;a\;b}_{\substack{11\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{11\;12}$$

$$+ D^{\;a\;b}_{\substack{12\,11\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{12\;11} + D^{\;a\;b}_{\substack{12\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{12\;12}$$

$$+ D^{\;a\;b}_{\substack{21\,21\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{21\;21} + D^{\;a\;b}_{\substack{22\,21\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{22\;21} + D^{\;a\;b}_{\substack{21\,22\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{21\;22}\Big)$$

$$+ \sum_{\substack{b\\ |b^1|>|a^1|\,;\; b^1<0}} \Big(2 D^{\;a\;b}_{\substack{11\,11\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{11\;11} + D^{\;a\;b}_{\substack{11\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{11\;12}$$

$$+ D^{\;a\;b}_{\substack{12\,11\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{12\;11} + D^{\;a\;b}_{\substack{12\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{12\;12}$$

$$+ D^{\;a\;b}_{\substack{21\,21\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{21\;21} + D^{\;a\;b}_{\substack{22\,21\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{22\;21} + D^{\;a\;b}_{\substack{21\,22\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} \chi^{a\;b}_{21\;22}\Big)\Big]\, a^1\,; \qquad (28)$$

$$D^{\;a}_{\substack{22\\ \alpha\beta\gamma}} = D^{\;a}_{\substack{11\\ \alpha\beta\gamma}} \qquad D^{\;a\;b}_{\substack{22\,22\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} = D^{\;a\;b}_{\substack{11\,11\\ \alpha\,\beta\,\gamma}}$$

$$a^1 = n_1|\boldsymbol{l}_1|\,; \quad n_1 = -1\,;\; -2\,;\; -3\,;\; \ldots$$

Les coefficients $\chi^{a\;b}_{jk\;jl}$ (j, k = 1, 2) ont pour expressions :

$$\chi^{a\;b}_{11\;11} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{b} - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}) = \chi^{a\;b}_{22\;22}$$

$$\chi^{a\;b}_{11\;12} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r})$$

$$\chi^{a\;b}_{12\;11} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}) + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{b} - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r})$$

$$\chi^{a\;b}_{12\;12} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}) + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a})$$

$$\chi^{a\;b}_{21\;21} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r}) + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a})$$

$$\chi^{a\;b}_{22\;21} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r})$$

$$\chi^{a\;b}_{21\;22} = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r}) + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{b} - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r})$$

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{m}-\boldsymbol{p}\,; \quad \boldsymbol{b} = \boldsymbol{m}-\boldsymbol{q}\,; \quad \boldsymbol{r} = 2\boldsymbol{j}. \qquad (28\ bis)$$

Le même calcul donne la tension $T^1_{\alpha,S\tau,BA}$ exercée, sous l'action de la même oscillation principale $S\tau$, par le demi-cristal B sur le demi-cristal A :

$$T^1_{\theta\alpha,S\tau,BA} = \frac{1}{v}(A_{S\tau})^2 \sum_{\beta\gamma} c^{\beta}_{.S\tau}\, c^{\gamma}_{.S\tau}(\xi'^1_{\alpha\beta\gamma.S\tau} + \sigma'^1_{\alpha\beta\gamma.S\tau} + \psi'^1_{\alpha\beta\gamma.S\tau}). \qquad (29)$$

Les composantes tensorielles $\xi'^1_{\alpha\beta\gamma}$, $\sigma'^1_{\alpha\beta\gamma}$, $\psi'^1_{\alpha\beta\gamma}$ (indices S et τ omis) se déduisent des composantes $\xi^1_{\alpha\beta\gamma}$, $\sigma^1_{\alpha\beta\gamma}$, $\psi^1_{\alpha\beta\gamma}$ (26, 27, 28) en remplaçant $\boldsymbol{a}$ par $-\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ par $-\boldsymbol{b}$ dans tous les coefficients $D^{\;\alpha}_{\substack{11\\ \alpha\beta\gamma}}$, ..., $D^{\;a\;b}_{\substack{21\,22\\ \alpha\beta\gamma}}$ et dans tous les produits scalaires $\boldsymbol{S}\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{S}\boldsymbol{b}$; de la sorte a^1 devient $-a^1 = n'_1|\boldsymbol{l}_1|$; b^1 devient $-b^1 = n'_2|\boldsymbol{l}_1|$, et $n'_1, n'_2 = 1, 2, 3\ldots$

Chaque atome étant sur un centre de symétrie,

$$D^{\;-\alpha}_{\substack{11\\ \alpha\beta\gamma}} = -D^{\;a}_{\substack{11\\ \alpha\beta\gamma}}\,; \quad D^{\;-a}_{\substack{21\\ \alpha\beta\gamma}} = -D^{\;a}_{\substack{12\\ \alpha\beta\gamma}}\,; \ldots;$$

$$D^{\;-a\;-b}_{\substack{22\,21\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} = -D^{\;a\;b}_{\substack{11\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}}$$

et, comme

$$\sin^2\pi[\boldsymbol{S}(-\boldsymbol{a})] = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a},$$

$$\sin^2 \boldsymbol{S}(-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r}) = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}),\ \ldots,$$

$$\sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(-\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r}) = \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}),$$

nous obtenons :

$$T^1_{\theta\alpha,S\tau,BA} = -T^1_{\theta\alpha,S\tau,AB}. \qquad (30)$$

En conséquence, la tension $T^1_{\theta\alpha,S\tau,AB}$ a encore pour expression

$$T^1_{\theta\alpha,S\tau,BA} = \frac{1}{2}(T^1_{\theta\alpha,S\tau,BA} - T^1_{\theta\alpha:S\tau,AB})$$

$$= \frac{1}{2v}(A_{S\tau})^2\,(\Xi^1_{\alpha\beta\gamma,S\tau} + \mathcal{S}^1_{\alpha\beta\gamma,S\tau} + \Psi^1_{\alpha\beta\gamma,S\tau}) \qquad (31)$$

où (les indices S et τ omis)

$$\Xi^1_{\alpha\beta\gamma} = \xi'^1_{\alpha\beta\gamma} + \xi^1_{\alpha\beta\gamma}$$

$$= \sum_{a} a^1 \Big[2\, D^{\;a}_{\substack{11\\ \alpha\beta\gamma}} \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + D^{\;a}_{\substack{12\\ \alpha\beta\gamma}} \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}) - D^{\;a}_{\substack{21\\ \alpha\beta\gamma}} \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r})\Big] \qquad (32)$$

$$\mathcal{S}^1_{\alpha\beta\gamma} = \sigma'^1_{\alpha\beta\gamma} + \sigma^1_{\alpha\beta\gamma}$$

$$= \sum_{a} a^1 \Big\{ D^{\;a\;a}_{\substack{11\,12\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} [\sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}]$$

$$+ D^{\;a\;a}_{\substack{22\,21\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} [\sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a} + \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{r}) - \sin^2\pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}] \Big\} \qquad (33)$$

$$a^1 = n\,\boldsymbol{l}_1|\,; \quad n = \ldots, -2, -1\,;\; 1, 2, \ldots$$

de même :

$$\Psi^1_{\alpha\beta\gamma} = \psi'^1_{\alpha\beta\gamma} + \psi^1_{\alpha\beta\gamma} \qquad (34)$$

et, dans l'expression $\Psi^1_{\alpha\beta\gamma}$, la sommation sur a s'étend aussi à toutes les translations du réseau cristallin (dont les périodes sont égales aux arêtes $\boldsymbol{l}_1$, $\boldsymbol{l}_2$, $\boldsymbol{l}_3$ de la maille cubique).

Chaque oscillation fondamentale, $S\tau$, développe une tension thermique $T_{\theta\alpha.S\tau}^{1}$ (31), proportionnelle au carré de son amplitude $A_{S\tau}$ (24, I).

Compte tenu de l'égalité (16), et à l'approximation faite, la tension thermique globale exercée par le demi-cristal B sur la demi-cristal A s'élève à :

$$T_{\theta\alpha}^{1} = \sum_{S\tau} \overline{T_{\theta\alpha.S\tau.BA}^{1}}$$

$$= \frac{1}{2v}\sum_{S\tau}\Big[(\overline{A_{S\tau}})^2 \sum_{\beta\gamma} c_{.S\tau}^{\beta}\, c_{.S\tau}^{\gamma}\, (\Xi_{\alpha\beta\gamma.S\tau}^{1} + \mathcal{S}_{\alpha\beta\gamma.S\tau}^{1} + \Psi_{\alpha\beta\gamma.S\tau}^{1})\Big]. \quad (35)$$

Une rotation de $\pi_{\text{rad.}}$, autour d'un axe binaire, dirigé suivant une rangée 100 amène les translations $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, et $\boldsymbol{r}$ en coïncidence avec des translations $\boldsymbol{a}'$, $\boldsymbol{b}'$ et $\boldsymbol{r}'$. La même rotation applique chaque vecteur d'onde $\boldsymbol{S}$ sur un vecteur d'onde $\boldsymbol{S}'$; et les deux vecteurs $\boldsymbol{S}$ et $\boldsymbol{S}'$ pilotent des oscillations qui ont la même fréquence : $\nu_{S'\tau} = \nu_{S\tau}$ et la même amplitude quadratique moyenne : $\overline{A_{S'\tau}} = \overline{A_{S\tau}}$ ($\tau = 1, 2, 3$).

D'autre part, les égalités suivantes sont satisfaites :

$$a'^1 = a^1$$

$$\sin^2 \pi\, \boldsymbol{S}'\boldsymbol{a}' = \sin^2 \pi\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{a}, \ldots,$$

$$\sin^2 \pi\, \boldsymbol{S}'(\boldsymbol{a}' - \boldsymbol{b}' - \boldsymbol{r}') = \sin^2 \pi\, \boldsymbol{S}(\boldsymbol{a} - \boldsymbol{b} - \boldsymbol{r}),$$

et, compte tenu des expressions (6), (7), (10) et (11),

$$\sum_{\beta\gamma} c_{.S'\tau}^{\beta}\, c_{.S'\tau}^{\gamma}\, D_{\alpha\beta\gamma}^{\overset{a'}{11}} = \begin{cases} \sum_{\beta\gamma} c_{.S\tau}^{\beta}\, c_{.S\tau}^{\gamma}\, D_{\alpha\beta\gamma}^{\overset{a}{11}} & \text{si } \alpha = 1 \\ -\sum_{\beta\gamma} c_{.S\tau}^{\beta}\, c_{.S\tau}^{\gamma}\, D_{\alpha\beta\gamma}^{\overset{a}{11}} & \text{si } \alpha = 2,3 \end{cases}$$

. . . .

$$\sum_{\beta\gamma} c_{.S'\tau}^{\beta}\, c_{.S'\tau}^{\gamma}\, D_{\alpha\,\beta\,\gamma}^{\overset{a'}{21}\overset{b'}{22}} = \begin{cases} \sum_{\beta\gamma} c_{.S\tau}^{\beta}\, c_{.S\tau}^{\gamma}\, D_{\alpha\,\beta\,\gamma}^{\overset{a}{21}\overset{b}{22}} & \text{si } \alpha = 1 \\ -\sum_{\beta\gamma} c_{.S\tau}^{\beta}\, c_{.S\tau}^{\gamma}\, D_{\alpha\,\beta\,\gamma}^{\overset{a}{21}\overset{b}{22}} & \text{si } \alpha = 2,3 \end{cases}$$

D'où découlent les égalités

$$\overline{T_{\theta\alpha.S'\tau}^{1}} = \begin{cases} \overline{T_{\theta\alpha.S\tau}^{1}} & \text{si } \alpha = 1 \\ -\overline{T_{\theta\alpha.S\tau}^{1}} & \text{si } \alpha = 2,3. \end{cases} \quad (36)$$

Donc les sommes

$$\sum_{S\tau} \overline{T_{\theta 2.S\tau}^{1}}, \qquad \sum_{S\tau} \overline{T_{\theta 3.S\tau}^{1}},$$

formées de termes qui ont deux à deux le même module et des signes opposés (36), sont nulles :

$$T_{\theta 2}^{1} = T_{\theta 3}^{1} = 0.$$

Le plan réticulaire P (100) n'est donc le siège que de deux tensions thermiques, $T_{\theta 1.AB}^{1}$, $T_{\theta 1.BA}^{1}$, égales et opposées et normales à ce plan.

Si l'on prend en compte les rotations de $\frac{\pi}{2}$ rad. qui ramènent le milieu cristallin sur lui-même, on obtient par un calcul semblable :

$$T_{\theta 1}^{1} = T_{\theta 2}^{2} = T_{\theta 3}^{3}.$$

La symétrie du milieu cristallin se retrouve dans son champ de forces et, partant, dans les tensions thermiques.

Dans le système de référence adopté (*fig.* 3), les coefficients $D_{\alpha\beta\gamma}^{\overset{a}{11}}, \ldots, D_{\alpha\beta\gamma}^{\overset{a}{21}\overset{b}{22}}$, sont en majorité négatifs ou positifs selon que la translation a^1 est négative ou positive. Donc la tension $T_{\theta 1.AB}^{1}$ a le sens du mouvement accompli par un mobile qui va sur l'axe $\overrightarrow{Ox^1}$ du demi-cristal A vers le demi-cristal B (*fig.* 3). Par la tension $T_{\theta 1.AB}^{1}$, le demi-cristal A repousse le demi-cristal B. De même, par la tension $T_{\theta 1.BA}^{1}$, le demi-cristal B repousse le demi-cristal A.

Supposons le cristal formé de $\mathcal{N}$ atomes. Les oscillations fondamentales sont au nombre de $3\mathcal{N}$; la somme (35) qui définit les tensions $T_{\theta\alpha}^{1}$ compte $3\mathcal{N}$ termes, mais les carrés des amplitudes quadratiques moyennes $(\overline{A_{S\tau}})^2$, étant en raison inverse de la masse M du cristal, chaque terme est inversement proportionnel à $\mathcal{N}$. Donc la somme est constante : elle ne dépend pas du nombre $\mathcal{N}$, soit du volume du cristal ([11]).

On retombe sur le même résultat en remplaçant la somme de la formule (35) par une intégrale.

Prenons en compte les amplitudes quadratiques moyennes

$$\overline{\mathcal{A}_{S\tau}} = \left[\frac{2\hbar}{\mu\,\omega_{S\tau}}\left(\frac{1}{\exp.\hbar\omega_{S\tau}/k\Theta - 1} + \frac{1}{2}\right)\right]^{1/2}. \quad (37)$$

rapportées à la masse μ du motif cristallin, donc caractéristiques de l'espèce cristalline — dans le cas que nous traitons μ est la masse d'un atome —. Et posons :

$$\mathcal{T}_{1.S\tau}^{1} = \frac{1}{2}\sum_{\beta\gamma} c_{.S\tau}^{\beta}\, c_{.S\tau}^{\gamma}(\Xi_{1\beta\gamma.S\tau}^{1} + \mathcal{S}_{1\beta\gamma.S\tau}^{1} + \psi_{1\beta\gamma.S\tau}^{1})$$

Il vient :

$$\overline{T_{\theta 1.S\tau}^{1}} = \frac{1}{v\mathcal{N}}(\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2\, \mathcal{T}_{1.S\tau}^{1}.$$

Compte tenu des expressions (25, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34), le cristal étant à température constante et pour τ donné ([12]), le produit $(\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2\, \mathcal{T}_{1.S\tau}^{1}$ est fonction uniquement du vecteur d'onde $\boldsymbol{S}$. Le nombre $\mathcal{N}$ des atomes étant très grand, même

([11]) Toutefois la somme (35) ne serait plus indépendante du nombre $\mathcal{N}$ si le cristal devenait extrêmement petit, de dimensions inférieures au rayon d'action sensible des forces thermiques répulsives.

([12]) Si le motif cristallin est formé de g atomes, la matrice de Fourier (28-I) admet $3g$ valeurs caractéristiques $\omega^2{}_\tau$, $\tau = 1, 2, \ldots 3g$. La fonction $\nu(\boldsymbol{S})$ qui donne la fréquence en fonction du vecteur $\boldsymbol{S}$ a donc $3g$ déterminations ; $\tau = 1, 2, \ldots 3g$; mais pour τ donné, soit pour un genre d'oscillation donné, $\omega(\boldsymbol{S})$ est une fonction continue de $\boldsymbol{S}$.

dans un cristal minuscule, nous avons sensiblement :

$$T_{\theta 1}^{1} = \sum_{\tau=1}^{3} \left[\frac{\mathcal{N}}{V} \times \frac{1}{v\mathcal{N}} \int_V (\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2\, \mathcal{C}^{1}_{1,S\tau}\, S^2\, \mathrm{d}S\, \mathrm{d}\Omega\right]$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\tau=1}^{3} \left[\int_V (\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2\, \mathcal{C}^{1}_{1,S\tau}\, S^2\, \mathrm{d}S\, \mathrm{d}\Omega\right]. \quad (38)$$

$S^2\, \mathrm{d}S\, \mathrm{d}\Omega$ est l'élément de volume compris dans l'angle solide $\mathrm{d}\Omega$ entre les sphères de rayon S et $S + \mathrm{d}S$. L'intégrale s'étend dans le volume V d'une première zone de L. Brillouin (un dodécaèdre rhomboïdal) ; $V = 2/v$; $\mathcal{N}/V$ est la densité du réseau formé par les extrémités des vecteurs d'ondes fondamentaux, $\mathbf{S}$, menés depuis le centre de la zone.

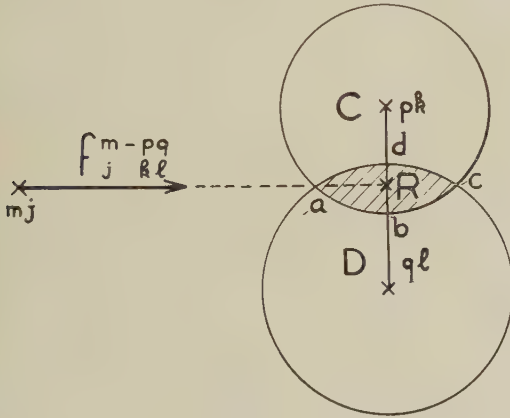


Fig. 4.

J'ai négligé les forces $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \ kl}{}_{\alpha\, AB, S\tau}$ exercées sur un même atome, mj, situé dans le demi-cristal A ou dans le demi-cristal B, par deux atomes pk et ql contenus l'un dans le demi-cristal A, l'autre dans le demi-cristal B (*fig.* 4). Selon Löwdin et Lundqvist [5] les forces « biatomiques » $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \ kl}{}_{\alpha\, , S\tau}$ sont exercées par deux atomes qui se pénètrent (*fig.* 4) ; on peut donc envisager les forces $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \ kl}{}_{\alpha\, , S\tau}$ comme étant exercées par un centre d'action $R^{pq,kl}$, contenu dans le volume *abcd*, où les densités électroniques de deux atomes se recouvrent, et situé sur la droite, ou à proximité de la droite CD qui réunit les 2 atomes ([13]). Les centres d'action $R^{pq,kl}$ se répètent, comme les atomes, par les translations du réseau cristallin. Si l'on prend ces centres en compte, les tensions exercées par les forces « biatomiques » $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \ kl}{}_{\alpha\, , S\tau}$ peuvent être évaluées selon la méthode suivie pour calculer les tensions qui sont produites par les forces « monoatomiques » $f_{\theta 2}{}^{m-p}_{j\ \ k}{}_{\alpha\, , S\tau}$. Et, par ce procédé, les forces $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \ kl}{}_{\alpha\, AB, S\tau}$ n'échappent plus au calcul. Mais leur contribution aux tensions thermiques est certainement minime. Car seules ont des intensités sensibles celles qui sont exercées par les atomes *pk* et *ql* situés immédiatement de part et d'autre du plan P qui divise le cristal en 2 parties. L'omission des forces $f_{\theta 2}{}^{m-pq}_{j\ \ kl}{}_{\alpha\, AB, S\tau}$ n'entraîne donc qu'une erreur légère.

Je viens d'évaluer les tensions thermiques qui ont lieu dans un cristal où chaque atome est situé sur un centre de symétrie. En conséquence, les tensions élémentaires $T_{\theta\alpha, S\tau, AB}^{\gamma}$ et $T_{\theta\alpha, S\tau, BA}^{\gamma}$, sont égales et opposées (30), et les tensions globales sont donc assujetties à la même relation :

$$T_{\theta\alpha, BA}^{\gamma} = - T_{\theta\alpha, AB}^{\gamma}. \quad (39)$$

Chez la majorité des espèces cristallines, chaque atome ne se trouve pas sur un centre de symétrie. La symétrie du milieu n'implique plus l'égalité (30) des tensions élémentaires qui sont opposées.

Mais une évaluation de température $\Delta\Theta$ minime, du milieu cristallin libre de toute contrainte, entraîne des accroissements minimes $\Delta\eta_{\alpha}^{\gamma}$ et $\Delta T_{d\alpha}^{\gamma}$ des dilatations η_{α}^{γ} et des tensions $T_{d\alpha}^{\gamma}$ développées par les dilatations. A la limite, quand $\Delta\Theta$ s'annule, les dilatations $\Delta\eta_{\alpha}^{\gamma}$ développent entre les atomes des forces de rappel qui obéissent à la loi de Hooke [4], et :

$$\mathrm{d}T_{d\alpha, BA}^{\gamma} = - \mathrm{d}T_{d\alpha, AB}^{\gamma}.$$

Les tensions différentielles étant égales et opposées, les tensions intégrales $T_{d\alpha, BA}^{\gamma}$ et $T_{d\alpha, AB}^{\gamma}$ sont de même. Donc, compte tenu des conditions d'équilibre (19), les égalités (39) restent satisfaites quelles que soient la structure atomique et la symétrie du milieu cristallin. En général, nous avons :

$$T_{\theta 1\alpha}^{\gamma} = \sum_{\tau=1}^{3g} \left[\int_V (\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2\, \mathcal{C}^{\gamma}_{\alpha, S\tau}\, S^2\, \mathrm{d}S\, \mathrm{d}\Omega\right], \quad (40)$$

le tenseur $(\mathcal{C}^{\gamma}_{\alpha, S\tau})$ se rapportant au motif cristallin véritable, celui qui est contenu dans la maille élémentaire ([14]).

VII. **Les tensions thermiques aux températures proches du point de fusion.**

— Le procédé suivi pour évaluer les tensions principales s'applique sans modification au calcul des tensions secondaires $T_{\theta 2, \alpha}^{\gamma}$ $T_{\theta 3, \alpha}^{\gamma}$, . . . (14, 15) :

$$T_{\theta 2\alpha}^{\gamma} = \sum_{\tau=1}^{3g} \sum_{\tau'=1}^{3v} \left[\int_V \int_V (\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2\, (\overline{\mathcal{A}_{S'\tau'}})^2\, \mathcal{C}^{\gamma}_{\alpha, S\tau, S'\tau'}\, S^2\, S'^2\, \mathrm{d}S\, \mathrm{d}S'\, \mathrm{d}\Omega'\right]. \quad (41)$$

. . . .

Si le cristal est à température constante, tout

([13]) En général, la force $f_{j\ \ kl}^{m-pq}$ n'a pas la direction de la droite qui réunit la position moyenne de l'atome, mj, au centre d'action R.

([14]) L'expression (38) comporte un facteur 1/2 car le tenseur $(\mathcal{C}^{\gamma}_{\alpha, S\tau})$ inscrit dans cette expression se rapporte à la maille cubique qui est une maille double.

produit $(\overline{\mathcal{A}_{S\tau}})^2 (\overline{\mathcal{A}_{S'\tau'}})^2 \mathcal{C}^{\gamma}_{\alpha.S\tau.S'\tau'}$ [15] est fonction seulement des deux vecteurs d'onde $\boldsymbol{S}$ et $\boldsymbol{S}'$.

Mais, aux températures élevées, quand les tensions secondaires entrent en compte, les oscillations fondamentales ne peuvent plus être tenues pour indépendantes les unes des autres ; les amplitudes quadratiques moyennes $\overline{\mathcal{A}_{S\tau}}$ ne sont plus conformes à l'expression classique (37) ; et il devient nécessaire de redéfinir ces amplitudes pour obtenir l'intensité exacte des tensions thermiques.

Supposons que l'énergie potentielle du milieu cristallin et toutes ses dérivées par rapport aux translations $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}$ restent constantes quand la température s'élève ; cela est sensiblement réalisé dans un cristal maintenu à volume constant lorsque les réseaux formés par les atomes en même position dans la maille ne se déplacent pas les uns par rapport aux autres, et lorsque les transitions des électrons faiblement liés vers des états d'énergie plus élevée ne portent que sur une faible proportion de ces électrons. Supposons encore négligeables la variation des pulsations ω due à l'anharmonicité des forces de rappel atomiques [1] et l'écart entre les amplitudes quadratiques moyennes véritables $\overline{\mathcal{A}_{S\tau}}$ et les amplitudes quadratiques moyennes définies par l'expression classique (37). Si toutes ces conditions étaient satisfaites, les tensions thermiques tendraient, à température croissante, vers :

$$T_{\theta\alpha}^{\gamma} = a_1\,\Theta + a_2\,\Theta^2 + a_3\,\Theta^3 + \ldots$$

les termes $a_1\,\Theta$, $a_2\,\Theta^2$, ..., exprimant respectivement les tensions $T_{\theta 1\alpha}^{\gamma}$, $T_{\theta 2\alpha}^{\gamma}$, ..., et a_1, a_2, ... étant des coefficients constants.

Dans un cristal, libre de toute contrainte et porté à température élevée, l'accroissement des tensions thermiques est plus lent que l'accroissement défini par l'expression précédente. Il n'en reste pas moins qu'aux hautes températures la part des tensions secondaires grandit rapidement lorsque la température s'élève. Il est à présumer qu'au voisinage du point de fusion les tensions thermiques $T_{\theta 2\alpha}^{\gamma}$, $T_{\theta 3\alpha}^{\gamma}$, ... ne sont plus négligeables et qu'elles ont le même sens (le même signe) que les tensions principales $T_{\theta 1\alpha}^{\gamma}$, et sont donc additives [16]. L'expérience paraît confirmer cette induction. Quand la température du milieu cristallin approche du point de fusion, les coefficients de dilatation linéaire augmentent rapidement.

VIII. **Conclusion.** — Les expressions (38-40-41) ne renferment aucun paramètre arbitraire. Elles donnent les tensions thermiques en fonction de la température et des propriétés fondamentales du milieu cristallin : son énergie potentielle et ses translations élémentaires. En conséquence, les égalités (19) qui définissent la seconde condition d'équilibre, déterminent la dilatation thermique en fonction de la température et des mêmes propriétés. Inversement, si la dilatation thermique est connue, les égalités (19) expriment des relations entre les dérivées secondes et troisièmes de l'énergie potentielle du milieu cristallin.

J'ai rapporté toutes les grandeurs à des coordonnées cartésiennes (tenseur métrique $g_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$). De la sorte, toute composante tensorielle conserve le même module quelle que soit sa variance. En outre, pour faire l'analyse harmonique de l'agitation thermique, j'ai pris les forces de rappel $f_{\alpha}^{\,m}{}_{j}$ (17-I) covariantes ; et, afin de conserver les mêmes cœfficients $C_{\alpha\ \beta}^{\,m-p}{}_{j\ k}$, $D_{\alpha\beta\gamma}^{mpq}{}_{jkl}$, ..., et les mêmes élongations $u_j^{m\alpha}$, $u_k^{p\beta}$, ..., (1-I), j'ai attribué la même variance aux forces répulsives, $f_{\theta\alpha}^{\,m}{}_{j}$, (1, 2, 4, 5) qui forment les tensions thermiques $T_{\theta\alpha}^{\gamma}$ (14) ; ce qui donne un tenseur mixte ($T_{\theta\alpha}^{\gamma}$) (covariant en α et contrevariant en γ).

Mais l'équilibre du milieu cristallin sous les tensions thermiques fait intervenir des égalités entre des couples. Et les tensions thermiques et les tensions développées par la dilatation sont les résultantes de forces contrevariantes. Elles se rapportent à des coefficients $C^{\alpha\ \beta}_{\,m-p}{}_{j\ k}$, $D^{\alpha\beta\gamma}_{mpq}{}_{jkl}$, ..., contrevariants, et à des élongations $u_{\beta}^{\,p}{}_{k}$, $u_{\gamma}^{\,q}{}_{l}$, ..., et à des dilatations $\eta_{\beta\delta}$ covariantes ; et sont, en conséquence, contrevariantes par rapport à leurs deux indices α et γ. Ainsi, les conditions d'équilibre : $T^{\gamma\alpha} = T^{\alpha\gamma}$, une fois établies, restent satisfaites dans tous les systèmes de référence.

[15] Les composantes tensorielles $\mathcal{C}^{\gamma}_{\alpha.S\tau.S'\tau'}$ sont du premier degré par rapport aux dérivées cinquièmes de l'énergie potentielle et du troisième degré par rapport aux dérivées troisièmes.

[16] Les expressions des tensions thermiques renferment les dérivées troisièmes, cinquièmes, etc... de l'énergie potentielle du milieu cristallin. Présentement, l'ordre de grandeur de ces dérivées est à peine connu et le signe même des dérivées cinquièmes, et suivantes, reste incertain.

Manuscrit reçu le 2 décembre 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Laval (J.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 1, 449.

[2] Born (M.), Atomtheorie des Festen Zustandes, Leipzig, Teubner, 1923. *Handbuch der Physik*, 1933, 24/2, 682. Brillouin (L.), Les tenseurs en mécanique et en élasticité, Paris, 1938. Ludwig (W.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 283. Stern (E. A.), *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 786.

[3] Peierls (R. E.), *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1933, **5**, 177. Quantum theory of solids, Oxford, 1954. Herpin (A.), *Ann. Physique*, 1952, **7**, 91.

[4] Laval (J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 509.

[5] Löwdin (P. O.), *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1948, A **25**, n° 9, 1, n° 30, 1. Lundqvist (S. O.), *Ark. Fys.*, 1955, n° 9, 435.

STRUCTURE FINE α DU ^{210}Bi(Ra E)

Par R. J. WALEN et G. BASTIN-SCOFFIER,
Laboratoire de l'Aimant-Permanent du C. N. R. S., Bellevue (Seine-et-Oise).

Résumé. — Le rayonnement α du Ra *E* est déterminé par spectrographie magnétique. On observe deux raies dont les énergies et les intensités sont : 4,686 MeV, $0{,}5.10^{-6}$ et 4,649 MeV, $0{,}75.10^{-6}$. On discute l'interprétation possible au point de vue de structure du ^{206}Tl et du ^{210}Bi.

Abstract. — The α ray structure of Ra *E* is determined by means of magnetic spectrography. Two groups are observed with following energy and abundance : 4,686 MeV, $0{,}5.10^{-6}$ and 4,649 MeV, $0{,}75.10^{-6}$. The results are discussed in terms of possible structure of ^{206}Tl and ^{210}Bi.

Introduction. — En 1947, Broda et Feather [1] ont montré qu'à partir du Ra *E* on pouvait isoler en quantités très faibles le ^{206}Tl, émetteur β de période 4,2 min (proportion à l'équilibre : 1,2 à 10.10^{-7}). Une valeur plus récente de cet embranchement α est $1{,}7.10^{-6}$ [2]. Ce rayonnement α n'a pas encore été étudié par suite de sa faible intensité vis-à-vis du ^{210}Po croissant dans une source de Ra *E* pur (*). Par contre, on a montré que la réaction de capture ^{209}Bi(n, γ)^{210}Bi donne naissance, à côté du Ra *E*, à une activité de vie longue ($\sim 3.10^{6}$ ans) décroissant par 99,6 % par émission α [3, 4, 5] et identifiée par séparation isotopique comme ^{210}Bi. La faible intensité du « $^{210}Bi_{long}$ » ne permet cependant que la mesure du rayonnement par chambre d'ionisation et interdit toute spectrographie. Comme le ^{206}Tl ne peut être atteint que par désintégration α, est encore inconnu comme structure, et présente un certain intérêt pour la théorie ($^{206}Tl = {}^{208}Pb - (n + p)$), nous avons déterminé par spectrographie magnétique le rayonnement α du Ra *E*.

Technique expérimentale. — Afin d'obtenir une source très pure de Ra *E*, la succession des opérations a été la suivante :

Évaporation à sec d'une quinzaine de cm^3 de chlorure de Ra *E* (fournis par le Radiochemical Center-Amersham). Le résidu, de 10 à 20 mg, est repris à chaud par ClH 0,03N, et Ra *E* et Po sont extraits par agitations avec une solution chloroformique de Dithizone à 4.10^{-4} [6].

Retour du Ra *E* seul de la solution organique dans ClH 0,5N par agitations successives, suivies d'une évaporation à sec de la solution chlorhydrique. Le résidu, encore visible, est traité à nouveau par le même cycle, suivi de 3 éliminations de Po par agitation de la solution 0,5N ClH avec la Dithizone. La troisième évaporation à sec laisse un résidu évalué à quelques microgrammes.

Reprise de ce résidu par 0,3 cm^3 HNO_3 0,03N et électrolyse à froid de 10 min avec anode en Pt et dépôt cathodique du Ra *E* sur Ta (rendement 95 %).

Tous les produits employés pour les opérations chimiques et pour l'électrolyse sont de haute pureté et conservés dans des flacons en quartz. Les évaporations à sec sont effectuées dans des cônes en quartz par infra-rouge. Chaque pipette ne sert qu'une fois et comporte un piège destiné à arrêter toute matière solide qui pourrait se détacher du caoutchouc. La lame de Ta enfin est nettoyée par chauffage au blanc prolongé dans le vide.

La source est ensuite obtenue par volatisation dans le vide à 1 000° (après préchauffage à 500°) sur une feuille de pyrex de 25 µg/cm^2, selon une technique précédemment décrite, puis exposée dans le spectrographe dans les conditions habituelles [7].

Une première pose de 22 heures avec la source fraîchement préparée donne la structure fine du Ra *E* dans les meilleures conditions de fond (dû entièrement au Po qui s'accumule). Une pose courte de 1 min précise ensuite l'intensité absolue du Po et sert de repère absolu pour les énergies. Enfin, une troisième pose de plusieurs jours confirme que les raies nouvelles observées suivent la décroissance du Ra *E*.

Des mesures en α au compteur à scintillations, avant et après chaque pose, permettent de suivre l'évolution en valeur relative du Po et de déterminer le temps $t = 0$ où la quantité de Po est nulle.

La quantité initiale de Ra *E* a été de 25 mC. L'ensemble des opérations chimiques et électrochimiques représente une perte de 50 %. Dans la volatilisation, par contre, les pertes sont considérables par suite du très mauvais « coefficient d'attachement au premier choc » du Bi sur le verre (30 à 40 %). L'intensité nette de la source (4 × 0,3 mm) était de 1,5 mC.

(*) C'est à tort que plusieurs revues d'ensemble donnent des schémas où ce rayonnement est considéré comme connu et mesuré, d'autant plus que la transition mentionnée (1—, 0—) est interdite.

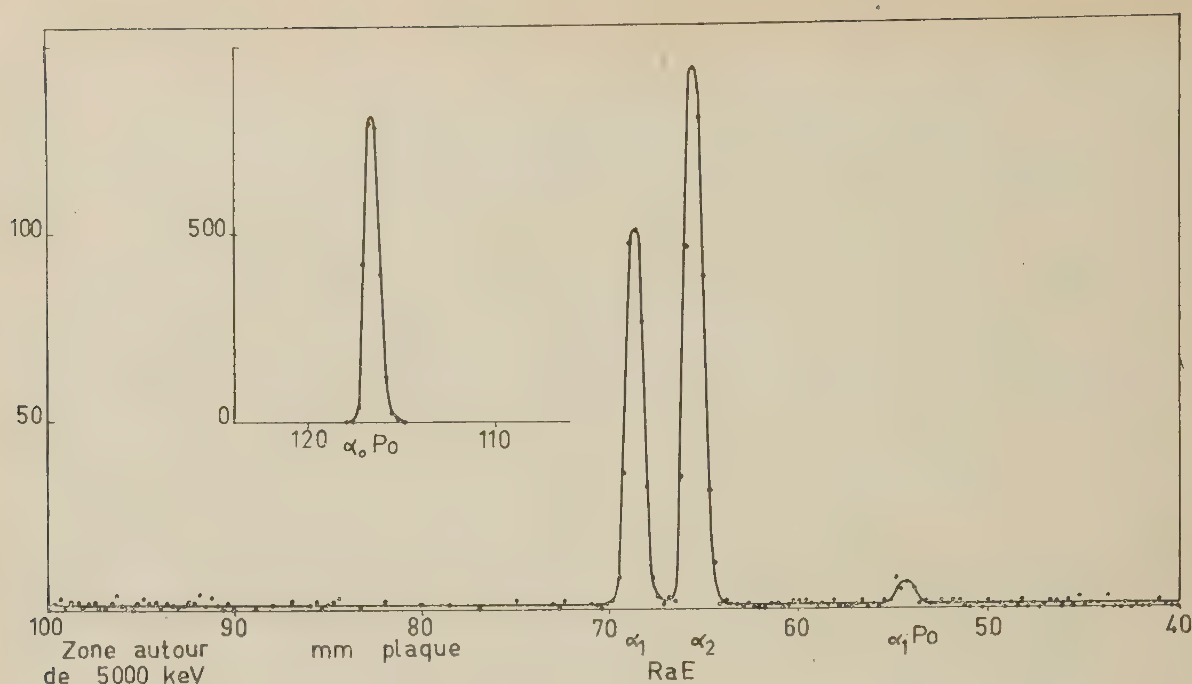


FIG. 1.

Résultats. — La figure 1 montre la courbe de dépouillement de la première pose, la ligne du Po étant prise sur la deuxième pose. On trouve :

$$\alpha_1 : \quad E_\alpha = 4{,}686 \qquad E_T = 4{,}777$$

$$\alpha_2 : \quad E_\alpha = 4{,}649 \qquad E_T = 4{,}739$$

$$I_{\alpha 1} = 0{,}5.10^{-6} \qquad T_{\alpha_1} \cong 9.10^{11} \text{ sec.}$$

$$I_{\alpha 2} = 0{,}75.10^{-6} \qquad T_{\alpha_2} \cong 6.10^{11} \text{ sec.}$$

On n'observe pas d'autres raies (sauf α_1 de Po) d'intensité supérieure à 10^{-8} de Ra E, plus spécialement derrière les lignes mentionnées et dans la région de 5 à 4,8 MeV.

Interprétation. — Des considérations de masse nécessitent la connaissance des énergies qui permettent de constituer un cycle fermé. Nous avons adopté des énergies légèrement différentes de celles utilisées dans le même but par [3] :

Po $\quad E_\alpha = 5{,}305 \pm 0{,}002$ [8].

Révisant en conséquence [3] :

^{210}Bi$_{\text{long}}$ $\quad E_\alpha = 4{,}945 \pm 0{,}02, \quad T_\alpha \cong 3.10^6$ ans

$T_{(\beta+\gamma)} \cong 10^9$ ans.

Si des γ étaient émis, ils devraient être très convertis, de faible énergie et non coïncidents avec les α, pour avoir échappé à l'observation.

Ra E $\quad E_\beta = 1{,}155 \pm 0{,}005$ [9] $\qquad \gamma < 10^{-4}$/désint.

^{206}Tl $\quad E_\beta = 1{,}53 \pm 0{,}015$, pas de γ.

Cette énergie, légèrement plus élevée que celle donnée par l'auteur [10] correspond à la droite tracée par les 6 derniers points expérimentaux.

L'interprétation de la structure fine α du Ra E ne pose pas de problèmes majeurs quant à la structure nucléaire de ^{206}Tl, mais soulève de grandes difficultés pour le ^{210}Bi lui-même.

1) La raie α_1 de Ra E pourrait correspondre à une transition fondamentale. Il y a de nombreuses objections à cela : *a*) Le cycle Ra E-Po-Pb-Tl-Ra E donne comme énergie disponible pour le Ra E : $E_\alpha = 4{,}943 \pm 0{,}02$. L'écart de 257 keV avec $E_{\alpha 1}$ mesuré excède énormément les erreurs admissibles.

b) Le Ra E a fait l'objet de recherches soignées qui ont montré [11, 12] que son état doit être 1 — et non 0 —. Une transition Ra E, 1 — vers ^{206}Tl, 0 — est alors interdite et ce corps devrait avoir un état fondamental autre, par exemple 1 — en se basant sur les structures connues des isotopes 208, 207, 205, 203 du Tl, tous $\left(s\,\frac{1}{2}\right)_P^{-1}$ et sur celle de ^{207}Pb : $\left(p\,\frac{1}{2}\right)_N^{-1}$. Dans ces conditions, le spectre β du Tl devrait montrer, à côté de la composante principale 1 — $\rightarrow$ 0 +, une faible composante 1 — $\rightarrow$ 2 + (de l'ordre de 2 à 4 %. Or, on n'a observé aucun rayonnement γ correspondant (803 keV).

c) Le ^{210}Bi$_{\text{long}}$ serait alors un état excité du Ra E ($T_\gamma \cong 10^9$ ans, $E_\gamma \sim 250$ keV). La transition fondamentale devrait être $M7$ et donc l'état 8 — au

moins, sans qu'aucun autre niveau ne vienne s'insérer entre 47 et 250 keV (car tout autre niveau aurait un spin > 1). Ceci paraît peu probable : les niveaux de ^{210}Bi contiennent les multiplets $\left(h\frac{9}{2},\ g\frac{9}{2} \text{ et } i\frac{13}{2}\right)$ et doivent avoir une densité notable.

2) Ces difficultés évidentes nous font admettre que l'état fondamental de ^{206}Tl est $\left(s\frac{1}{2}\right)_P^{-1}\left(p\frac{1}{2}\right)_N^{-1}$ en accord parfait avec les structures des noyaux environnants. La transition fondamentale α est donc interdite. Un des premiers niveaux sera alors l'autre membre du doublet : 1 —, deux autres niveaux étant fournis par le doublet

$$\left(s\frac{1}{2}\right)_P^{-1} \quad \left(f\frac{5}{2}\right)_N^{-1} \quad 2\,—,\quad 3\,—$$

$\left(\text{avec mélange possible provenant de } \left(d\frac{3}{2}\right)_P^{-1} \text{ et } \left(p\frac{3}{2}\right)_N^{-1}\right)$, en accord avec l'ordre des niveaux trouvés pour ^{207}Pb [13].

Sur la base des intensités α, un schéma possible serait par exemple celui de la figure 2.

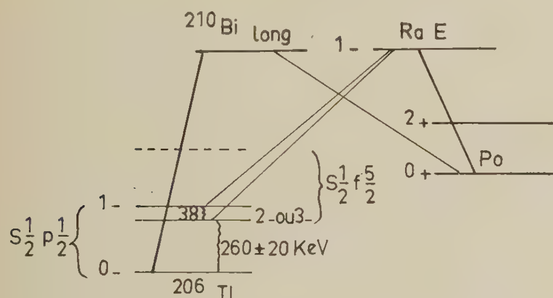


FIG. 2.

3) La position de ^{210}Bi$_{\text{long}}$ vis-à-vis de Ra E est *a priori* inconnue, le cycle des masses montre qu'ils sont identiques à $\pm$ 25 keV près.

Si Bi$_{\text{long}}$ est l'état fondamental, [3] admet qu'il doit posséder un spin 4 — pour que la transition β vers Po ait la probabilité voulue et que, pour Ra $E \rightarrow$ Bi$_{\text{long}}$ la période partielle soit supérieure à 10^4 ans, limite imposée par l'expérience (absence de Bi$_{\text{long}}$ dans les minerais d'uranium). Au moment cependant des recherches de [3], on admettait encore Ra E 0 —, et ces auteurs ont basé leur raisonnement sur une transition E_4. La structure α observée implique sans ambiguïté pour Ra E le spin 1 —, en dehors de toute considération du spectre β. Ceci réduit la transition supposée de E_4 à M_3. Par ailleurs, T_β ne permet pas d'admettre un spin plus élevé : devant être paire, la prochaine possibilité est 6 —, et la transition β vers Po devient négligeable.

Si au contraire Bi$_{\text{long}}$ est l'état excité, il ne peut être que très proche de Ra E. La formation de Po observée par [3] est alors le résultat de la désexcitation du Bi$_{\text{long}}$ vers Ra E. Un spin 4 — paraît alors difficile à coincilier avec $T_\gamma \sim 10^9$ ans et 6 — (transition M_5) convient mieux, peut-être, malgré une période calculée 10^2 à 10^4 fois trop grande. L'hypothèse que Bi$_{\text{long}}$ soit un état excité est donc plus probable, mais l'inverse ne peut *a priori* être exclu [14].

Discussion. — Quelle que soit l'explication, le facteur d'empêchement (hindrance factor) de ^{210}Bi$_{\text{long}}$ est très anormal vis-à-vis des autres isotopes du Bi (Ra E inclus) pour lesquels les valeurs de ce facteur (F) corrigées de l'effet de barrière centrifuge (F') se groupent autour de 10^{-2} pour les isotopes pour lesquels la préformation de la particule α nécessite le prélèvement d'un nombre impair de nucléons à l'intérieur des couches fermées. Cette valeur devient 10^{-3} pour le Ra E où les nucléons prélevés sont en nombre pair.

La figure 3 montre comment se répartit le facteur F' pour les isotopes du Bi et les groupes α où existent des résultats (identification, énergie et intensité) et des présomptions de spin permettant d'évaluer la correction centrifuge. On voit que l'attribution 4 — tombe trop en dehors des systématiques pour être acceptable, d'autant plus que ^{210}Bi$_{\text{long}}$ et Ra E sont si voisins qu'ils doivent faire partie du même multiplet et qu'il ne peut y avoir ainsi un facteur supplémentaire d'empêchement structural.

Par ailleurs, on peut aussi exclure le spin 10 —, qui serait nécessaire pour ramener F' à la valeur voulue, car aucune autre transition β ou γ ne serait alors possible, un tel état serait uniquement émetteur α. Plusieurs suggestions peuvent être retenues pour éviter une telle anomalie dans la systématique. Aucune d'elles n'est bien satisfaisante, mais, de toutes façons, les propriétés de ^{210}Bi apparaissent comme complexes. Ces suggestions se basent essentiellement sur ce que la période de 3.10^6 ans attribuée au Bi$_{\text{long}}$ n'a pas été mesurée directement (par exemple, par l'activité spécifique), mais résulte d'un bilan de sections d'activation du ^{209}Bi par neutrons lents [5].

1) La formation du Po et le rayonnement α pourraient être le fait d'états isomériques différents : l'émission α serait due à un niveau de spin pair élevé, par exemple 10 —, donnant une valeur correcte pour F', mais ne pouvant donner aucune autre transition (β ou γ). Un autre niveau, de spin impair, par exemple 5 —, pourrait être responsable de la formation de Po par intermédiaire de Ra E. La systématique des transitions E_4 montre que celles-ci sont généralement très freinées lorsqu'il n'y a pas de modification dans la configuration des protons et ont des probabilités voisines des

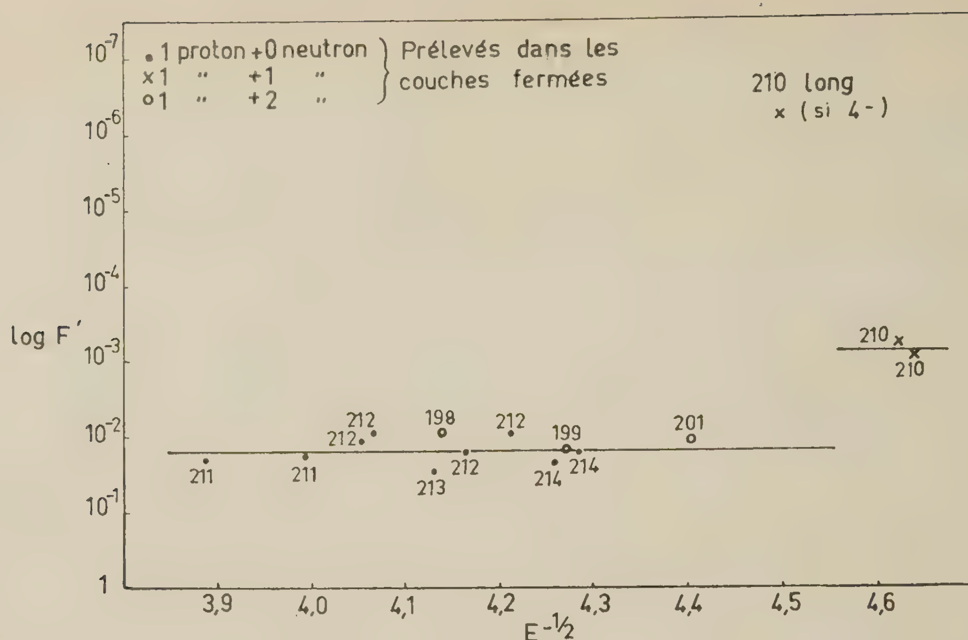


Fig. 3. — Le point représentant ^{201}Bi se trouve placé par erreur une unité trop haut. Mais cet émetteur α n'est pas identifié avec beaucoup de certitude.

transitions M_4 [15, 16]. On peut ainsi atteindre une période suffisante sans beaucoup se soucier de l'emplacement du niveau ($\geqslant$ 25 ans, limite expérimentale). Le rayonnement α de ce niveau, pour lequel la transition fondamentale est interdite, aurait une vie partielle $T_\alpha \approx 10^5$ ans et serait inobservable.

Des niveaux de spin très élevé ont déjà été supposés par [11] bien que l'explication donnée ne puisse être entièrement correcte du fait que le niveau 0 — de 47 keV n'y trouve pas sa place. Il faut supposer un mélange de configuration $h\frac{9}{2}\ g\frac{9}{2}$ et $h\frac{9}{2}\ i\frac{11}{2}$ pour disposer à la fois des valeurs extrêmes 10 — et 0 —.

Pour des expériences d'activation durant une année, les intensités α_{long} et β_{long} resteront dans un rapport constant quelle que soit cette durée, la première étant responsable de la section efficace attribuée auparavant au ^{210}Bi$_{\text{long}}$ et la seconde ayant une section d'activation minime (par exemple 10^{-9} b. pour une période de 25 ans).

Ce sont les rapports entre sections d'activation qui constituent la difficulté d'une telle explication : il faut imaginer dans le rayonnement de désexcitation après capture une scission en deux cascades qui deviennent séparées aux énergies intermédiaires et alimentent ainsi de façon indépendante les niveaux 10 — et 1 —. Sans cette hypothèse, c'est la formation de l'isomère de spin intermédiaire qui serait avantagée (c'est-à-dire β_{long}).

2) Une période beaucoup plus courte de ^{210}Bi$_{\text{long}}$ pourrait ramener F' à une valeur raisonnable. Si par exemple ^{210}Bi$_{\text{long}}$ était un état isomère de Ra E avec $T_\alpha \sim 1\,000$ ans, E_γ de l'ordre du keV, spin 4 —, la formation de Po observée par [3] pourrait s'expliquer (avec quelque peine) par une transition vers Ra E (transition M_3 freinée). Soit encore l'alternative 6 —, suggérée par [14] et qui donnerait ici, à titre d'hypothèse : $T_\alpha \sim 8\,000$ ans, $T_\gamma \sim 2{,}5 . 10^6$ ans, M_5, mais avec une excitation d'au moins 30 keV, située à la limite supérieure de la marge d'incertitude laissée par les erreurs expérimentales. Mais la section efficace d'activation de cet état, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5}. b, est négligeable par rapport à celle qu'il s'agit d'expliquer. Il faut donc trouver un autre processus d'absorption de neutrons. Une possibilité pourrait être un isomère à vie courte, d'excitation très grande, où aurait lieu une compétition entre transitions α et γ. Un état de spin 8, par exemple, à 3 ou 4 MeV d'excitation pourrait donner $T_\alpha \sim T_\gamma$ et ne pas se désexciter par cross over vers les niveaux voisins du fondamental si sa configuration est très différente de celui-ci, par exemple par excitation du core. Cette hypothèse est nécessaire pour éviter la production notable de Bi$_{\text{long}}$.

Un tel mécanisme donnerait apparemment une production instantanée de ^{206}Tl qui, par suite de sa courte période, aurait pu échapper à l'observation d'autant plus qu'on ne s'attend pas à sa production.

Conclusions. — Le rayonnement α du Ra E s'explique bien en admettant que la transition fondamentale est interdite. Beaucoup de difficultés

notées, en particulier, par Feather [17] se trouvent ainsi éliminées, et le Ra E apparaît comme un émetteur de spin 1 —, cadrant bien avec les sytématiques. Le « $^{210}Bi_{long}$ » par contre est difficile à situer sans faire appel à des hypothèses extrêmes : soit un facteur d'empêchement énorme, soit spin très élevé et niveaux très rapprochés, soit existence de plus d'un isomère.

Remerciements. — Nous remercions M. S. Rosenblum, Directeur du Laboratoire, des facilités qu'il nous a accordées pour exécuter ces recherches.

Manuscrit reçu le 16 février 1959.

Note ajoutée sur épreuves. — Le professeur N. Feather a bien voulu nous rappeler qu'il a déjà précédemment discuté [18] de l'interprétation de l'isomérie du 210 Bi, et qu'en adoptant pour la correction contrifuge $cl\,(l+1)$ une valeur empirique de c plus élevée (0,7 déduit de la systématique des facteurs F au lieu de 0,37 suivant la théorie), on obtient un accord satisfaisant en attribuant à "Bi long" un spin 6, valeur compatible avec une transition isomérique " Bi long "→RaE.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Broda (E.) et Feather (N.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1947, **190** A, 20.
[2] Fink (R. W.), Warren (G. W.), Robinson (B. L.) et Edwards (R. R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Ser. II, 1956, vol. **1**, 171.
[3] Lévy (H. B.) et Perlman (I.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 152.
[4] Rollier (M. A.), *Gaz. Chem. Ital.*, 1954, **84**, 658.
[5] Hughes (D. J.) et Palevsky (H.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1206.
[6] Bouissières (G.) et Ferradini (C.), *Helv. Chim. Acta*, 1950, **4**, 610.
[7] Bastin (G.) et Walen (R. J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 527.
[8] White (F. A.), Rourke (F. M.), Sheffield (J. C.), Schuman (R. P.) et Huizenga (J. P.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 437.
[9] Plassmann (E. A.) et Langer (L. M.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1593.
[10] Alburger (D. E.) et Friedlander (G.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 977.
[11] Lee-Whiting (G. E.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 463.
[12] Smith (K.), cité par Wu, *Nucleonics*, 1954, **12**, n° 9, 46.
[13] Alburger (D. E.) et Sunyar (A. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 695.
[14] Brink (D. M.), *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67** A, 757.
[15] Goldhaber (M.) et Sunyar (A. W.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.
[16] Moszkowski (S. A.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 474.
[17] Feather (N.), Nuclear Stability Rules, Cambridge, 1952.
[18] Feather (N.), *Phil. Mag.*, 1951, **42**, p. 568.

QUELQUES PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES DE L'OPÉRATEUR DE COLLISION ÉLASTIQUE DE BOLTZMANN

Par M. J.-L. DELCROIX,
École Normale Supérieure,
et M. J. SALMON,
Commissariat à l'Énergie Atomique.

Résumé. — Les auteurs mettent en évidence quelques propriétés (dont notamment une propriété variationnelle) de l'opérateur de collision élastique de Boltzmann valables dans un cadre plus général que celui du gaz de Lorentz.

Abstract. — The authors point out some properties (an important one is a variational property) of the Boltzmann elastic collision operator, valid in a more general framework than that of the Lorentz gas.

1. Introduction. — La fonction de distribution d'une espèce de particules en interaction avec elles-mêmes et avec d'autres espèces de particules est solution d'une équation d'évolution qui peut prendre les formes les plus variées.

Dans cet article, nous supposerons les collisions toutes élastiques et nous admettrons qu'on peut utiliser pour en rendre compte l'opérateur de Boltzmann.

Récemment, un certain nombre de propriétés de cet opérateur ont été énoncées. On a, notamment, dans le cas du modèle de Lorentz, montré l'intérêt d'utiliser les fonctions propres de cet opérateur [1]. Le but de cet article est de faire le point sur les propriétés de l'équation de Boltzmann dans les cas un peu plus généraux que celui du modèle de Lorentz.

Désignons par :

f, fonction de distribution de l'espèce de particules considérée ;

m, leur masse ;

F_i, la fonction de distribution d'une autre espèce de particules ;

M_i, leur masse ;

$\boldsymbol{F}_e$, la force extérieure appliquée aux particules m ;

$\boldsymbol{v}$, la vitesse des particules m ;

$\boldsymbol{V}_i$, la vitesse des particules M_i.

L'opérateur de Boltzmann prend la forme

$$\mathcal{J}(fF_i) = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int (f'_i F'_i - fF_i)\, gp \,\mathrm{d}p \,\mathrm{d}\varepsilon \,\mathrm{d}\boldsymbol{V}_i \qquad (1)$$

f, F_i, fonction de distribution des particules de vitesse $\boldsymbol{v}$ et de $\boldsymbol{V}_i$;

f', F'_i, fonction de distribution des particules de vitesse $\boldsymbol{v}'$ et $\boldsymbol{V}'_i$;

g, vitesse relative dans une collision ;

p, ε, paramètre d'impact et angle définissant la collision ;

$\mathrm{d}\boldsymbol{V}_i$, élément de volume dans l'espace des vitesses des particules F_i, l'équation d'évolution s'écrit pour sa part :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}_e}{m}.\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \mathcal{J}(ff) + J(fF_i) \qquad (2)$$

$\Big(t$, temps, $\boldsymbol{r}$ vecteur position, $\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}$ gradient dans l'espace des positions, $\frac{\delta f}{\delta \boldsymbol{v}}$ gradient dans l'espace des vitesses$\Big)$.

La complexité de l'étude d'une telle équation tient en particulier au caractère non linéaire de l'opérateur J.

$\boldsymbol{v}'_i$ et $\boldsymbol{V}'_i$ sont les vitesses initiales relatives à une collision dans laquelle pour les paramètres d'impact p et ε les vitesses finales sont $\boldsymbol{v}$ et $\boldsymbol{V}_i$.

En effet, les fonctions de distribution f et F_i ne sont pas en général indépendantes tandis que $J(ff)$ est par essence même non linéaire.

Cependant, il existe une catégorie de problèmes pour lesquels s'introduit une simplification considérable. Cette catégorie concerne les cas où la concentration des particules m est assez faible devant celle des particules M_i pour que les interactions entre particules m et M_i soient sans influence sur F_i et que, par contre, les interactions entre particules m soient négligeables par rapport à l'influence des interactions entre particules m et M_i sur la fonction f (sans que le rapport des masses soit faible comme dans le cas particulier du gaz de Lorentz).

Dans ces conditions $J(ff)$ peut être supprimé dans (2) tandis que $J(fF_i)$ devient un opérateur linéaire.

On écrit alors que, supposant qu'il n'existe qu'une seule espèce de particule i de masse M et de fonction de distribution F,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}_e}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \iiiint\!\!\int (f'F' - fF)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \underline{\mathrm{d}V}. \quad (3)$$

Nous pourrons maintenant considérer chaque terme comme un opérateur linéaire. Une méthode efficace d'étude de (3) consiste alors à rechercher les valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur $J(fF)$ pour des conditions aux limites données puis à essayer d'obtenir f sous la forme d'un développement en série des fonctions propres de $J(fF)$.

2. **Un cas d'hermicité.** — Précisons tout d'abord que nous sommes dans le domaine réel et que le caractère self-adjoint d'un opérateur est alors équivalent à son caractère hermitique.

Supposons alors que la fonction F soit Maxwellienne à la température T et faisons le changement de fonctions

$$f = f_0\, \varphi \quad (4)$$

avec

$$f_0 = \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2KT}}. \quad (5)$$

Remarquons que, d'autre part, l'expression de F étant

$$F = \mathrm{e}^{-\frac{MV^2}{2KT}} \quad (6)$$

on a :

$$f'\, F' = f_0\, F \quad (7)$$

puisque dans une collision élastique.

$$mv^2 + MV^2 = mv'^2 + MV'^2 \quad (8)$$

$J(fF)$ s'écrit alors :

$$J(fF) = f_0 \iiiint\!\!\int F(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \underline{\mathrm{d}V} \quad (9)$$

tandis que l'équation (3) devient :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}_e}{m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{v}} - \frac{m}{KT} \boldsymbol{F}_e \cdot \boldsymbol{v} = \iiiint\!\!\int F(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \underline{\mathrm{d}V}. \quad (10)$$

Définissons alors l'opérateur $G(\varphi)$ par la relation

$$G(\varphi) = \iiiint\!\!\int F(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \underline{\mathrm{d}V} \quad (11)$$

et le produit $[\varphi, G(\varphi)]$ par l'intégrale

$$[\varphi, G(\varphi)] = \iiiint\!\!\iiint\!\!\int f_0\, F \varphi(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \underline{\mathrm{d}V}\, \underline{\mathrm{d}v} \quad (12)$$

étendue à la totalité de l'espaces des vitesses.

Taro-Kihara a démontré (voir appendice I) l'importante relation

$$[\psi, G(\varphi)] = [\varphi, G(\psi)] \quad (13)$$

à savoir que l'opérateur $G(\varphi)$ était self-adjoint au sens de (12), c'est-à-dire, en tenant compte de la fonction de poids f_0.

Il s'ensuit les propriétés habituelles :

a) lorsque l'opérateur $G(\varphi)$ admet un spectre discontinu des valeurs propres λ_i, les fonctions propres φ_i associées sont orthogonales avec la fonction de poids f_0.

$$\iiint f_0\, \varphi_i\, \varphi_j\, \underline{\mathrm{d}v} = 0 \qquad i \neq j \quad (14)$$

b) les valeurs propres λ_i sont extrêmum du quotient

$$[\varphi, G(\varphi)] / [\varphi, \varphi]$$

au sens de (12). On écrira donc :

$$\lambda = \frac{\iiiint\!\!\iiint\!\!\int f_0\, F \varphi(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \underline{\mathrm{d}V}\, \underline{\mathrm{d}v}}{\iiint f_0\, \varphi^2\, \underline{\mathrm{d}v}} \quad (15)$$

$$\delta\lambda = 0. \quad (15\ bis)$$

On pourra, par conséquent, utiliser les procédés habituels d'approximation des valeurs propres au moyen de fonction d'essai dépendant de paramètres qu'on pourra ajuster à des valeurs optimum grâce à (15) et (16).

3. **Cas du gaz de Lorentz.** — Le gaz de Lorentz entre précisément dans le cadre précédemment défini mais il s'y ajoute une autre hypothèse à savoir que le rapport des masses m/M est très petit devant l'unité.

Bayet, Delcroix et Denisse ont alors montré que l'opérateur $G(\varphi)$ prenait pour une fonction isotrope $\varphi(v)$ la forme approchée $G_1(\varphi)$ avec :

$$G_1(\varphi) = \frac{m}{2M} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v} \left[\nu(v)\, v^2\, \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2KT}} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}v} \right]. \quad (16)$$

$\nu(v)$ désignant la fréquence de collision entre une particule de masse m et de vitesse v et les particules M.

Il est intéressant de remarquer que $G_1(\varphi)$ est un opérateur de Sturm-Liouville dont les fonctions propres sont orthogonales avec la fonction de poids f_0.

Les valeurs propres sont, par conséquent, extrêmum du quotient

$$\frac{m}{2M} \frac{\int_0^\infty \nu(u)\, \mathrm{e}^{-u^2} \left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}u}\right)^2 u^2\, \mathrm{d}u}{\int_0^\infty u^2\, \mathrm{e}^{-u^2}\, \varphi^2\, \mathrm{d}u} \left(u^2 = \frac{mv^2}{2KT}\right).$$

Ce résultat peut être retrouvé directement à partir de la formule (15) dans laquelle on fait les approximations du gaz de Lorentz.

Ce calcul de vérification est analogue à celui exposé par Bayet au sujet de l'opérateur de collision lui-même, comme il est long et pénible, nous ne le reproduirons pas ici.

Appendice I. — Nous devons établir que l'opérateur $G(\varphi)$ défini par la formule (11)

$$G(\varphi) = \iiiint\!\!\int F(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V} \qquad (11)$$

est self-adjoint, c'est-à-dire, montrer que :

$$[\varphi, G(\varphi)] = [\varphi, G(\psi)] \qquad (13)$$

soit en explicitant

$$\iiiint\!\!\iiiint f_0\, F\psi(\varphi' - \varphi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v}$$
$$= \iiiint\!\!\iiiint f_0\, F\varphi(\psi' - \psi)\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v}. \qquad (17)$$

Rappelons que $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}'$, $\boldsymbol{V}$ et $\boldsymbol{V}'$ désignent les vitesses finales et initiales de l'électron et de la molécule dans une collision pour laquelle les paramètres d'impact sont p et ε. On a donc :

$$f_0 = f_0(\boldsymbol{v}) \qquad \varphi = \varphi(\boldsymbol{v})$$
$$\varphi' = \varphi(\boldsymbol{v}') \qquad \varphi = \varphi(\boldsymbol{v}) \qquad \varphi' = \varphi(\boldsymbol{v}')$$
$$F = F(\boldsymbol{V}) \qquad F' = F(\boldsymbol{V}').$$

Taro Kihara démontre l'égalité (17) de la manière suivante :

Il considère l'intégrale

$$I = \iiiint\!\!\iiiint f_0\, F\varphi\, \psi'\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v} \qquad (18)$$

et remarque qu'elle n'est pas modifiée par l'échange des vitesses initiale et finale puisqu'elle porte sur la totalité des deux espaces des vitesses.

On a donc :

$$\iiiint\!\!\iiiint f_0\, F\varphi\, \psi'\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v}$$
$$= \iiiint\!\!\iiiint f'_0\, F'\, \psi\varphi'\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v}'. \qquad (19)$$

Comme d'une part

$$f_0\, F = f'_0\, F' \qquad (17)$$

et comme d'autre part (1)

$$\mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v} = \mathrm{d}\underline{V}'\, \mathrm{d}\underline{v}'$$

l'équation (19) s'écrit encore

$$\iiiint\!\!\iiiint f_0\, F\varphi\psi'\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v}$$
$$= \iiiint\!\!\iiiint f_0\, F\psi\varphi'\, gp\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\underline{V}\, \mathrm{d}\underline{v} \qquad (20)$$

et l'égalité (17) suit immédiatement.

(1) Cette relation est classique en théorie cinétique.

Manuscrit reçu le 7 février 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BAYET, DELCROIX et DENISSE, *J. Physique Rad.*, 1955, **15**, 795-803 ; 1955, **16**, 274-280 ; 1956, **17**, 923-930 ; 1956, **17**, 1005-1009.
[2] BAYET, Physique électronique des gaz et des solides, Masson, 1958.
[3] KIHARA, *Rev. Mod. Physics*, 1952, **24**, 45.

GROUPES DE TRANSFORMATION ET SOLUTIONS DES ÉQUATIONS DE DIRAC

Par K. H. TZOU,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — En considérant les groupes de transformation comme substitutions des variables e, $\boldsymbol{r}$, t, on montre qu'à partir d'une solution donnée des équations de Dirac, le groupe de symétrie G (composé de P, T, C et combinaisons) et le groupe de Lorentz propre L engendrent toutes les solutions remplissant les mêmes conditions physiques que la solution génératrice, si G et L sont entièrement applicables. L'identification des solutions engendrées se fait selon certaines règles qui dépendent des constantes de mouvement du problème considéré. Deux problèmes sont étudiés comme exemples, onde plane monochromatique et électron dans un champ central électrostatique. L'identification est, de plus, précisée à propos des états du spin. Les états d'un électron sont donc tous liés les uns aux autres par les groupes G et L. On étudie aussi le comportement des solutions sous retournement de l'espace. Enfin, une solution générale est déduite, qui est invariante par rapport aux groupes G et L, et on peut ainsi exprimer le procédé usuel du développement de Fourier selon la conception du groupe. Des remarques ont été faites sur les solutions possibles invariantes sous C, CP et CPT.

Abstract. — By considering the transformation groups as simple substitutions of variables e, $\boldsymbol{r}$, t, it is shown that, from a given solution of Dirac's equations, the symmetry group G (composed of P, T, C and combinations) and the proper or continuous Lorentz group L can generate all solutions of these equations satisfying the same physical conditions as does the original solution, if G and L are entirely applicable. Identification of the solutions produced proceeds according to certain rules depending upon the constants of motion of the problem considered. Two examples are studied for illustration, the monochromatic plane wave and the central field problem. The identification is further stated precisely concerning the two spin values. All states of an electron are thus connected one to another by the groups G and L. The behavior of the solutions under space reflection is studied. Finally, a general solution is constructed, witch is invariant against the operations of the groups G and L, and one can express in this way the usual procedure of Fourier expansion according to the group concept. Some remarks have been made on possible solutions invariant against C, CP and CPT.

1. Introduction. Groupes de transformation. — Dans l'étude des problèmes physiques des particules élémentaires, il est souvent question des états conjugués de charge ou conjugués de parité, etc... En théorie de la désintégration β par exemple, on doit déduire la fonction d'ondes d'un antineutrino (solution conjuguée de charge) correspondant à un état donné du neutrino. Il est donc utile de procéder à une étude sur les relations possibles entre les solutions des équations de Dirac sous les groupes de transformation.

Les équations de Dirac ($\hbar = c = 1$)

$$\gamma_\mu(\partial_\mu - ieA_\mu(x))\,\Psi(e, x) + m\,\Psi(e, x) = 0, \tag{1}$$

$$(\partial_\mu + ieA_\mu(x))\,\overline{\Psi}(e, x)\gamma_\mu - m\,\overline{\Psi}(e, x) = 0, \tag{2}$$

$$(\overline{\Psi} = \Psi^{+}\,\gamma_4)$$

sont invariantes par rapport aux transformations $\mathcal{L}$, $\mathfrak{P}$, $\mathcal{J}$, $\mathcal{C}$ et leurs combinaisons, $\mathcal{L}$ étant la transformation de Lorentz propre ne comportant ni retournement de l'espace $\mathfrak{P}$ ni inversion du temps $\mathcal{J}$, et $\mathcal{C}$ la conjugaison de charge.

Les opérations ici citées peuvent être considérées aussi comme de simples substitutions des variables $\boldsymbol{e}$, $\boldsymbol{r}$, t sans changement de système de référence. On peut alors montrer qu'à partir d'une solution donnée des équations de Dirac, on pourra déduire, à l'aide de ces substitutions de variables, toutes les solutions remplissant les mêmes conditions physiques.

En cas de substitutions de variables, nous désignerons les opérations correspondantes par les lettres capitales, L, P, T, C, etc., pour ne pas nous confondre avec les transformations du système de référence, celles-ci étant désignées avec les lettres rondes.

Renfermant l'élément unité I (substitution de variables identique), L forme seul un groupe. L, P, T, C et leurs combinaisons ou produits (opérations successives) forment ensemble un groupe aussi, soit

$$G_L = \left\{ L, P, T, C, \text{et combinaisons} \right\}. \tag{3}$$

Nous nous intéresserons surtout à un sous-groupe de G_L, le groupe de symétrie

$$G = \left\{ I, P, T, PT, C, CP, CT, CPT \right\}. \tag{4}$$

Dans les produits, les éléments, en général, ne commutent pas. Mais du changement d'ordre d'opération, il ne résulte qu'un changement de phase, par exemple,

$$PT = \xi\, TP, \qquad (|\xi| = 1),$$

A cette différence de phase près, qui n'engendre en fait aucun effet physique, les opérateurs commutent et G_L et G sont des groupes. Remarquons enfin que l'élément I et l'un quelconque des sept autres éléments de G forment un sous-groupe de G : $\{ I, P \}, \ldots, \{ I, CPT \}$.

Dans cette note, nous allons d'abord montrer qu'à partir d'une solution donnée $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ considérée comme solution génératrice, l'opération du groupe G, accompagnée de celle du groupe L, peut engendrer toutes les solutions de la catégorie d'états (états continus, états discontinus, etc., c'est-à-dire, les solutions remplissant une même série de conditions physiques) à laquelle appartient la solution Ψ, si G et L sont entièrement applicables. Ainsi les états d'une même catégorie sont tous liés les uns aux autres par les groupes G et L, c'est-à-dire par G_L. Si la solution génératrice $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ représente un certain état physique bien défini, on pourra identifier de façon précise les états que représentent les solutions engendrées par les groupes G et L, quand on connaît les constantes de mouvement du problème physique considéré.

En étudiant l'invariance de la théorie de Dirac par rapport aux transformations $\mathcal{R}$, $\mathcal{T}$ et $\mathcal{C}$, on s'est toujours contenté de montrer l'existence de transformations correspondantes que doit subir la fonction d'ondes : $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \to \Psi'(e', \boldsymbol{r}', t')$, sans identifier l'état que représente Ψ' dans le système de référence initial $(e, \boldsymbol{r}, t)$ [1].

Nous étudierons aussi le comportement de diverses solutions sous la transformation retournement de l'espace $\mathcal{R}$. Enfin, nous déduirons une solution générale qui est invariante par rapport aux groupes G et L, et étudierons les solutions possibles invariantes sous C, CP et CPT respectivement.

2. **Théorème sur les solutions des équations de Dirac.** — Nous allons voir comment sont engendrées les solutions par les groupes G et L. Nous précisons que l'opération T correspond à l'inversion du temps selon la définition de Wigner. Nous devons alors bien distinguer les opérations composées de T de celles indépendantes de T, leur comportement étant différent en ce qui concerne la substitution de variables. Mettons donc

$$\Lambda = \{ L, P, LP \}, \tag{5}$$

$$\bar{\Lambda} = \Lambda T. \tag{6}$$

Λ est un groupe, et $\bar{\Lambda}$ l'ensemble obtenu par multiplication de tous les éléments de Λ par T. Par définition, les substitutions de variables engendrées par Λ et $\bar{\Lambda}$ s'expriment par

$$x \to \Lambda x : \qquad (\Lambda x)_\mu = \lambda_{\mu\nu}\, x_\nu, \tag{7}$$

$$x \to \bar{\Lambda} x : \qquad (\bar{\Lambda} x)_\mu = \bar{\lambda}_{\mu\nu}\, x_\nu, \tag{8}$$

$$\lambda_{\rho\mu}\,\lambda_{\rho\nu} = \lambda^{*}_{\mu\rho}\,\lambda_{\nu\rho} = \delta_{\mu\nu},$$

$$\det \lambda = 1 \text{ ou } -1, \qquad \lambda_{44} > 0 ;$$

$$\bar{\lambda}_{\rho\mu}\,\bar{\lambda}_{\rho\nu} = \bar{\lambda}_{\mu\rho}\,\bar{\lambda}_{\nu\rho} = \delta_{\mu\nu},$$

$$\det \bar{\lambda} = 1 \text{ ou } -1, \qquad \bar{\lambda}_{44} < 0.$$

Ensuite nous devons préciser le comportement des composantes du champ extérieur A_μ sous (7) et (8). Il s'agit ici des propriétés fonctionnelles des $A_\mu(x)$ vis-à-vis des x mais non pas simplement de leur comportement tensoriel. En général, les propriétés fonctionnelles des $A_\mu(x)$ peuvent se résumer comme suit : Sous la substitution de variables (7),

$$A_\mu(\Lambda x) = (\Lambda\, A(x))_\mu = \lambda_{\mu\nu}\, A_\nu(x), \tag{9}$$

tandis que, sous (8),

$$A_\mu(\bar{\Lambda} x) = -(\bar{\Lambda} A(x))_\mu = -\bar{\lambda}_{\mu\nu}\, A_\nu(x). \tag{10}$$

A_0 ne change pas de signe, ni sous (7), ni sous (8). Comme exemple, nous pouvons citer le champ central électrostatique : $\boldsymbol{A} = 0$, $A_0 = A_0(r)$, qui se comporte conformément à (9) et (10) quand il s'agit, dans L, des rotations de l'espace (R) autour du centre de la force. Un autre exemple est fourni par le champ magnétostatique uniforme $\boldsymbol{H}$ avec $\boldsymbol{A} = \frac{1}{2} \boldsymbol{H} \times \boldsymbol{r}$, $A_0 = 0$, si L est également limité aux rotations de l'espace (R).

Après ces précisions, nous pouvons démontrer un théorème concernant les solutions des équations de Dirac.

Théorème. — Si $\Psi(e, x)$ est une solution de l'équation (1) et ainsi $\bar{\Psi}(e, x)$ la solution correspondante de (2), alors les spineurs engendrés de $\Psi(e, x)$ par (7) et (8), à savoir

$$(\Lambda)\, \Psi(e, x) \equiv \Omega_\Lambda\, \Psi(e, \Lambda x), \tag{11a}$$

$$(C\Lambda)\, \Psi(e, x) \equiv \Omega_{C\Lambda}\, \bar{\Psi}^T(-e, \Lambda x), \tag{11b}$$

$$(\bar{\Lambda})\, \Psi(e, x) \equiv \Omega_{\bar{\Lambda}}\, \bar{\Psi}^T(e, \bar{\Lambda} x), \tag{11c}$$

$$(C\bar{\Lambda})\, \Psi(e, x) \equiv \Omega_{C\bar{\Lambda}}\, \Psi(-e, \bar{\Lambda} x), \tag{11d}$$

sont aussi des solutions de l'équation (1), et

$$(\Lambda)\, \bar{\Psi}(e, x) \equiv \bar{\Psi}(e, \Lambda x)\, \gamma_4\, \Omega^{+}_{\Lambda}\, \gamma_4, \tag{12a}$$

$$(C\Lambda)\, \bar{\Psi}(e, x) \equiv \Psi^T(-e, \Lambda x)\, \gamma_4^T\, \Omega^{+}_{C\Lambda}\, \gamma_4, \tag{12b}$$

$$(\bar{\Lambda})\, \bar{\Psi}(e, x) \equiv \Psi^T(e, \bar{\Lambda} x)\, \gamma_4^T\, \Omega^{+}_{\bar{\Lambda}}\, \gamma_4, \tag{12c}$$

$$(C\bar{\Lambda})\, \bar{\Psi}(e, x) \equiv \bar{\Psi}(-e, \bar{\Lambda} x)\, \gamma_4\, \Omega^{+}_{C\bar{\Lambda}}\, \gamma_4, \tag{12d}$$

sont les solutions correspondantes de l'équation (2). $(\Lambda)\Psi$ désigne la solution engendrée de Ψ par l'opération Λ, etc... L'indice supérieur T désigne la

transposition des matrices. Les matrices Ω sont déterminées par les conditions

$$\Omega_{\Lambda}\, \gamma_{\mu}\, \Omega_{\Lambda}^{-1} = \lambda_{\mu\nu}\, \gamma_{\nu}, \tag{13a}$$

$$\Omega_{C\Lambda}\, \gamma_{\mu}^{T}\, \Omega_{C\Lambda}^{-1} = -\, \lambda_{\mu\nu}\, \gamma_{\nu}, \tag{13b}$$

$$\Omega_{\bar{\Lambda}}\, \gamma_{\mu}^{T}\, \Omega_{\bar{\Lambda}}^{-1} = -\, \bar{\lambda}_{\mu\nu}\, \gamma_{\nu}, \tag{13c}$$

$$\Omega_{C\bar{\Lambda}}\, \gamma_{\mu}\, \Omega_{C\bar{\Lambda}}^{-1} = \bar{\lambda}_{\mu\nu}\, \gamma_{\nu}. \tag{13d}$$

Les matrices Ω, en général, ne sont pas des matrices unitaires ni hermitiennes. Elles ne sont unitaires que lorsque les éléments imaginaires $\lambda_{k4} = \lambda_{4k} = \bar{\lambda}_{k4} = \bar{\lambda}_{4k} = 0$ $(k = 1, 2, 3)$ [2].

En ce qui suit, nous nous intéresserons surtout aux solutions engendrées par le groupe de symétrie G. Ainsi, si $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ est une solution de l'équation (1), les spineurs suivants sont aussi des solutions de cette équation [3] :

$$(I)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_I\, \Psi(e, \boldsymbol{r}, t), \tag{14a}$$

$$(P)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_P\, \Psi(e, -\boldsymbol{r}, t), \tag{14b}$$

$$(T)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_T\, \bar{\Psi}^{T}(e, \boldsymbol{r}, -t), \tag{14c}$$

$$(PT)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_{PT}\, \bar{\Psi}^{T}(e, -\boldsymbol{r}, -t), \tag{14d}$$

$$(C)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_C\, \bar{\Psi}^{T}(-e, \boldsymbol{r}, t), \tag{14e}$$

$$(CP)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_{CP}\, \bar{\Psi}^{T}(-e, -\boldsymbol{r}, t), \tag{14f}$$

$$(CT)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_{CT}\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, -t), \tag{14g}$$

$$(CPT)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Gamma_{CPT}\, \Psi(-e, -\boldsymbol{r}, -t). \tag{14h}$$

Les matrices Γ satisfont aux conditions

$$\Gamma_I = 1\ ; \tag{15a}$$

$$\Gamma_P\, \boldsymbol{\gamma}\, \Gamma_P^{-1} = -\, \boldsymbol{\gamma}, \qquad \Gamma_P\, \gamma_4\, \Gamma_P^{-1} = \gamma_4\ ; \tag{15b}$$

$$\Gamma_T\, \boldsymbol{\gamma}^{T}\, \Gamma_T^{-1} = -\, \boldsymbol{\gamma}, \qquad \Gamma_T\, \gamma_4^{T}\, \Gamma_T^{-1} = \gamma_4\ ; \tag{15c}$$

$$\Gamma_{PT}\, \gamma_{\mu}^{T}\, \Gamma_{PT}^{-1} = \gamma_{\mu}\ ; \tag{15d}$$

$$\Gamma_C\, \gamma_{\mu}^{T}\, \Gamma_C^{-1} = -\, \gamma_{\mu} \tag{15e}$$

$$\Gamma_{CP}\, \boldsymbol{\gamma}^{T}\, \Gamma_{CP}^{-1} = \boldsymbol{\gamma}, \qquad \Gamma_{CP}\, \gamma_4^{T}\, \Gamma_{CP}^{-1} = -\, \gamma_4\ ; \tag{15f}$$

$$\Gamma_{CT}\, \boldsymbol{\gamma}\, \Gamma_{CT}^{-1} = \boldsymbol{\gamma}, \qquad \Gamma_{CT}\, \gamma_4\, \Gamma_{CT}^{-1} = -\, \gamma_4\ ; \tag{15g}$$

$$\Gamma_{CPT}\, \gamma_{\mu}\, \Gamma_{CPT}^{-1} = -\, \gamma_{\mu}. \tag{15h}$$

Les Γ peuvent être des matrices unitaires et hermitiennes. En ce qui suit, nous les supposons toujours ainsi. Chacune d'elles peut avoir comme représentation, au facteur i près, le produit de certaines d'entre les γ_1, γ_2, γ_3, γ_4. Ainsi, $\Gamma_P = \gamma_4$, $\Gamma_{CPT} = \gamma_5$, etc...

D'autre part, la solution engendrée par l'opération L est, d'après (11a),

$$(L)\ \Psi(e, x) \equiv \Omega_L\, \Psi(e, L\, x), \tag{16}$$

$$\Omega_L\, \gamma_{\mu}\, \Omega_L^{-1} = l_{\mu\nu}\, \gamma_{\nu}, \tag{17}$$

$l_{\mu\nu}$ étant les éléments de la matrice représentative de L.

(14) et (16) sont des solutions toujours par rapport au système de référence $(e, \boldsymbol{r}, t)$, car elles satisfont toutes à la même équation dont Ψ est elle-même solution. Il est évident que ces solutions sont en général différentes de la solution génératrice $\Psi(e, \boldsymbol{r}\ t)$, c'est-à-dire qu'elles correspondent à des états qui sont en général différents de celui que représente $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$. Quels sont les états que représentent ces solutions ? Nous allons les identifier aux paragraphes suivants.

Si la solution génératrice $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ représente un certain état bien défini, et si rien ne vient limiter l'applicabilité des groupes G et L, les solutions (14) et (16) engendrées par G et L constituent l'ensemble complet de la catégorie d'état à laquelle appartient $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$.

3. **Identification des solutions.** — Pour l'identification des solutions (14) et (16) quand on connaît l'état que représente $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$, il faut savoir les grandeurs constantes de mouvement du problème physique considéré. En tout cas, dans les problèmes d'une seule particule, il n'y a que trois constantes de mouvement. Mais de $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ le groupe de symétrie G engendre huit solutions. Étant données les caractéristiques des opérateurs P, T et C, ces huit solutions ne peuvent pas être toutes distinctes et indépendantes (orthogonales). En général quatre seulement, dont $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ elle-même, sont indépendantes, les quatre autres leur étant identiques. Nous illustrerons ce fait par des exemples traités aux paragraphes suivants.

Dans le cas où l'énergie est une constante de mouvement, si on change le signe de la charge, ce qui entraîne un changement de signe de l'énergie potentielle dans les équations d'ondes, on obtiendra évidemment une solution correspondante avec valeur propre d'énergie à signe opposé. Ainsi, d'un état d'énergie positive, les opérateurs composés de C engendrent des états d'une même énergie mais négative, et *vice versa*, car ni T, selon la définition de Wigner, ni P n'engendrent un changement d'état d'énergie. En ce qui concerne l'identification des solutions engendrées par C et par les opérateurs composés de C, nous établissons ainsi déjà une règle générale, qui est valable dans tous les cas où énergie est constante de mouvement, mais indépendamment des autres constantes de mouvement.

Faisons une remarque sur l'applicabilité des groupes G et L. Les solutions d'un problème dépendent de ses conditions physiques, dont le champ extérieur. Si celui-ci a une symétrie limitée, de sorte qu'il ne se comporte conformément à (9) et (10) que par rapport à un certain sous-groupe de G_L, alors seul ce sous-groupe sera applicable à la solution génératrice $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ et en engendrera d'autres solutions qui, dans ce cas, ne constituent

pas l'ensemble complet de solutions du problème. Par exemple, une force électrostatique à symétrie sphérique ne se comporte selon (9) et (10) que sous rotation de l'espace (R) autour du centre de la force. Alors seul le groupe R, ainsi que G, peuvent engendrer un certain ensemble de solutions qui ne comporte pas tous les états du problème. Seulement quand les groupes G et L sont entièrement applicables, ils pourront engendrer l'ensemble complet de solutions. Un tel cas est fourni par le mouvement d'un électron libre, qui a comme solutions particulières ondes planes monochromatiques [3].

Ces deux exemples seront traités en détail aux paragraphes suivants.

4. Onde plane monochromatique. — En l'absence de champ extérieur, une solution particulière est onde plane monochromatique,

$$\Psi(\boldsymbol{p}\ ;\ x) = u(\boldsymbol{p})\, e^{ipx},$$

$$\gamma_\mu\, p_\mu\, u(\boldsymbol{p}) = imu(\boldsymbol{p}),$$

$$p_\mu\, p_\mu + m^2 = 0.$$

A un vecteur impulsion $\boldsymbol{p}$ correspondent deux solutions avec $p_0 = \pm E$, $(E = +\sqrt{p^2 + m^2})$. Elles sont

$$\Psi^{(\pm)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) = u^{(\pm)}(\boldsymbol{p})\, e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)}. \tag{18}$$

Les u satisfont aux équations

$$(\boldsymbol{\gamma}\, \boldsymbol{p} \pm i\, \gamma_4\, E)\, u^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) = imu^{(\pm)}(\boldsymbol{p}), \tag{19}$$

$$(\boldsymbol{\gamma}^T.\boldsymbol{p} \pm i\, \gamma_4^T\, E)\, \overline{u^{(\pm)}}^T(\boldsymbol{p}) = im\overline{u^{(\pm)}}^T(\boldsymbol{p}). \tag{20}$$

L'opération par Γ_P sur l'équation (19) nous donne, à l'aide de (15b),

$$(-\, \boldsymbol{\gamma}\, \boldsymbol{p} \pm i\, \gamma_4\, E)\, \Gamma_P\, u^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) = im\, \Gamma_P\, u^{(\pm)}(\boldsymbol{p}). \tag{21}$$

La comparaison de (21) à (19) nous permet d'identifier

$$\Gamma_P\, u^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) \approx u^{(\pm)}(-\,\boldsymbol{p}), \tag{22}$$

où $\approx$ désigne égalité aux constantes de normalisation près. De façon semblable, d'après les équations (19) et (20), on démontre aussi que

$$\Gamma_T\, \overline{u^{(\pm)}}^T(\boldsymbol{p}) \approx u^{(\pm)}(-\,\boldsymbol{p}), \tag{23}$$

$$\Gamma_C\, \overline{u^{(\pm)}}^T(\boldsymbol{p}) \approx u^{(\mp)}(-\,\boldsymbol{p}). \tag{24}$$

D'après (22), (23) et (24), nous pouvons établir, en cas d'onde plane monochromatique, les règles générales nécessaires à l'identification des solutions engendrées par le groupe G :

1° P engendre un retournement de la quantité de mouvement $\boldsymbol{p}$ sans changement d'état d'énergie.

2° T, de même que P.

3° C engendre à la fois retournement de $\boldsymbol{p}$ et changement de signe d'énergie.

D'après 1° et 2°, on peut conclure qu'aux constantes de normalisation près, les solutions engendrées par deux opérateurs du groupe G sont identiques, si ces opérateurs ne diffèrent que du facteur PT.

Ainsi, dans le cas de l'onde plane monochromatique, l'identification des huit solutions (14) se fait de la façon suivante :

$$(I)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx (PT)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t), \tag{25a}$$

$$(P)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx (T)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx \Psi^{(+)}(-\,\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t), \tag{25b}$$

$$(C)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx (CPT)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx \Psi^{(-)}(-\,\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t), \tag{25c}$$

$$(CP)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx (CT)\ \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t) \approx \Psi^{(-)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t). \tag{25d}$$

Ces identités sont vérifiées aussi par la phase de l'onde. Parmi les huits solutions (14), il n'y a que quatre solutions différentes qui représentent les états $(E, \boldsymbol{p})$, $(E, -\,\boldsymbol{p})$, $(-\,E, \boldsymbol{p})$, $(-\,E, -\,\boldsymbol{p})$.

Il est visible que les quatre états différents engendrés à partir de $\Psi^{(-)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t)$ par le groupe G sont les mêmes que ceux engendrés de $\Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\ ;\ \boldsymbol{r},\, t)$.

Prenant une certaine représentation particulière des matrices γ_μ, on pourra écrire explicitement les spineurs $u^{(\pm)}(\boldsymbol{p})$ et on démontrera facilement par calculs directs que les relations (22), (23) et (24), ainsi que (25), sont bien vérifiées (¹).

Le groupe G ne peut engendrer qu'un changement de signe d'énergie et retournement de $\boldsymbol{p}$. Pour engendrer des ondes planes de E et de $\boldsymbol{p}$ quelconques, on doit faire appel au groupe L. L'opération par Ω_L sur les équations (19) nous donne, à l'aide de (17),

$$l_{\mu\nu}\, \gamma_\nu\, p_\mu\, \Omega_L\, u^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) = im\, \Omega_L\, u^{(\pm)}(\boldsymbol{p}). \tag{26}$$

(¹) On prend par exemple

$$\boldsymbol{\gamma} = \begin{vmatrix} 0 & -\,i\boldsymbol{\sigma} \\ i\boldsymbol{\sigma} & 0 \end{vmatrix} \text{ et } \gamma_4 = \begin{vmatrix} -\,I & 0 \\ 0 & I \end{vmatrix},$$

alors (voir [2])

$$u^{(+)}(\boldsymbol{p}) = \begin{vmatrix} -\dfrac{p_3\, A + (p_1 - ip_2)\, A'}{E + m} \\ -\dfrac{(p_1 + ip_2)\, A - p_3\, A'}{E + m} \\ A \\ A' \end{vmatrix},$$

$$u^{(-)}(\boldsymbol{p}) = \begin{vmatrix} B \\ B' \\ \dfrac{p_3\, B + (p_1 - ip_2)\, B'}{E + m} \\ \dfrac{(p_1 + ip_2)\, B - p_3\, B'}{E + m} \end{vmatrix},$$

Nous tirons de (19) et (26)

$$\Omega_L\, u^{(\pm)}(p) \approx u^{(\pm)}(L^T p), \tag{27}$$

$$(L^T p)_\mu = l_{\nu\mu}\, p_\nu.$$

D'autre part,

$$p(L\,x) = (L^T p)\, x.$$

Il est donc évident que

$$(L)\, \Psi^{(\pm)}(p\,;\,x) \equiv \Omega_L\, \Psi^{(\pm)}(p\,;\,L\,x) \approx \Psi^{(\pm)}(L^T p\,;\,x). \tag{28}$$

Ce sont des ondes planes d'énergie

$$\pm\,(l_{44}\, E \mp i l_{k4}\, p_k)$$

et d'impulsion $l_{kj}\, p_k \pm i l_{4j}\, E$. Ici, $l_{44} > 0$. Comme L ne comprend pas P, les trois composantes de l'impulsion engendrée par L ne changent pas de signe simultanément.

Ainsi, d'une onde plane monochromatique bien définie, le groupe de symétrie G et le groupe L peuvent engendrer toutes les ondes planes d'énergie et d'impulsion quelconques.

5. **Électron dans un champ central électrostatique.** — Si un champ électrostatique à symétrie sphérique permet au mouvement d'un électron des états stationnaires, les grandeurs constantes de mouvement sont dans ce cas l'énergie, le moment cinétique total $|\boldsymbol{J}|$ et une de ses composantes, J_z par exemple, dont les valeurs propres sont $\pm E_{nj}$, $\sqrt{j(j+1)}$ et m, $\left(n = 1, 2, 3, \ldots, j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots, m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j\right)$. Les fonctions d'ondes s'écrivent ici

$$\Psi^{(\pm)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) = \mathcal{V}^{(\pm)}_{njm}(e, r, \theta, \varphi)\, e^{\mp i E_{nj} t}. \tag{29}$$

Pour une particule donnée, électron par exemple, les états (+) dans (29) se réfèrent à un champ extérieur créé par un proton par exemple, tandis que les états (—) au champ d'un antiproton.

Maintenant prenons par exemple $\Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t)$ comme solution génératrice. Quelles seront les solutions engendrées par le groupe de symétrie G dans ce cas ? Conformément aux trois règles du paragraphe précédent, nous pouvons établir pour notre problème les trois règles suivantes. (Retenons tout de suite qu'aucun opérateur de G n'engendrera un changement quelconque de j.)

1° P n'engendre ni changement d'état d'énergie ni changement de $\boldsymbol{J}$ ou de m.

2° T engendre un retournement de $\boldsymbol{J}$ sans changement d'énergie. Ainsi, sous T, $m \to \overline{m} (= -m)$.

3° C engendre à la fois un changement de signe d'énergie et retournement de $\boldsymbol{J}$. Sous C, le changement d'état correspond donc à $E_{nj} \to -E_{nj}$, $m \to \overline{m}$.

Avec 1°, on peut conclure qu'aux constantes de normalisation près, les solutions engendrées par deux opérateurs du groupe G sont identiques, si ces opérateurs ne diffèrent que du facteur P. Cette règle est valable dans tous les cas où énergie et moment cinétique sont constantes de mouvement.

Ainsi, dans le cas d'un champ central électrostatique, les huit solutions (14) s'identifient de la façon suivante :

$$(I)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \quad (P)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t), \tag{30a}$$

$$(T)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \quad (PT)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)}_{nj\overline{m}}(e, \boldsymbol{r}, t), \tag{30b}$$

$$(C)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \quad (CP)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)}_{nj\overline{m}}(e, \boldsymbol{r}, t), \tag{30c}$$

$$(CT)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx (CPT)\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t). \tag{30d}$$

Parmi les huit solutions (14), quatre seulement sont donc différentes, qui représentent les états (E_{nj}, njm), $(E_{nj}, nj\overline{m})$, $(-E_{nj}, njm)$, $(-E_{nj}, nj\overline{m})$.

Comme exemple, nous pouvons prendre le cas de l'atome d'hydrogène [4] et vérifier explicitement l'identification des solutions selon (30).

Quant au groupe L, il se limite maintenant aux rotations de l'espace (R) autour du centre de la force. D'après (16) et (17), les solutions engendrées de $\Psi^{(\pm)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t)$ par R sont

$$(R)\, \Psi^{(\pm)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_R\, \Psi^{(\pm)}_{njm}(e, R\boldsymbol{r}, t)$$

$$\approx \sum_{m'=-j}^{j} K^R_{mm'}\, \Psi^{(\pm)}_{njm'}(e, \boldsymbol{r}, t). \tag{31}$$

$K^R_{mm'}$ sont des constantes qui sont en général fonctions de R. Elles ne dépendent pas de l'état d'énergie.

A cause de la symétrie sphérique du champ extérieur, qui limite l'applicabilité du groupe L, nous ne pouvons pas obtenir tous les états du problème à l'aide des groupes de transformation.

Dans le cas du spectre continu dans un champ central électrostatique ou d'un électron libre en coordonnées sphériques, les fonctions angulaires sont toujours les mêmes mais l'énergie a un spectre continu. L'identification des solutions engendrées par les groupes G et R dans ces deux cas procède toujours selon les schémas (30) et (31).

6. **Précision concernant les états du spin.** — L'identification des solutions précisée aux deux paragraphes précédents s'applique au cas où les solutions sont « complètes » des états quantiques donnés. Ce sont des solutions caractérisées par deux constantes arbitraires ; elles sont donc combinaisons linéaires de deux solutions particulières qui correspondent en fait aux deux états de la composante longitudinale du spin de l'électron, $\sigma_p/2 = \boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{p}/2|\boldsymbol{p}|$, qui a pour valeurs propres $s = 1/2, -1/2$ (polarisations longitudinales circulaires droite et gauche).

En cas d'onde plane monochromatique, on peut décomposer

$$\Psi^{(\pm)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) = \Psi^{(\pm)(1/2)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) + \Psi^{(\pm)(-1/2)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t). \quad (32)$$

σ_p commute avec l'hamiltonien. $\Psi^{(\pm)(1/2)}$ et $\Psi^{(\pm)(-1/2)}$ sont caractérisées chacune par une seule constante de normalisation et sont bien les fonctions propres de σ_p à valeurs propres $+1, -1$ respectivement. Comme le spin est un moment cinétique, les règles d'identification du paragraphe 5 nous suggèrent que : 1° P ne change pas s, 2° T engendre un changement de signe de s ($s \rightarrow \bar{s} = -s$), et 3° C, de même que T. Ainsi, si l'on précise l'état de polarisation dans l'identification des solutions engendrées par le groupe G, les règles du paragraphe 4 et celles citées ici nous amènent, au lieu de (25), au schéma suivant :

$$(I)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33a)$$

$$(P)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)(s)}(-\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33b)$$

$$(T)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33c)$$

$$(PT)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33d)$$

$$(C)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33e)$$

$$(CP)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33f)$$

$$(CT)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t), \quad (33g)$$

$$(CPT)\ \Psi^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)(s)}(-\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t). \quad (33h)$$

Les huit solutions engendrées par les huit opérations du groupe G sont ici toutes distinctes et indépendantes.

La décomposition (32) n'est pas un procédé relativiste au cas où la masse $m \neq 0$, car σ_p n'est pas un invariant relativiste. ($\Psi^{(\pm)(s)}$ sont fonctions propres à la fois de l'hamiltonien et de σ_p). Mais ce procédé est invariant par rapport au groupe de rotation R. Nous avons en effet

$$(R)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_R\, \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;R\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\pm)(s)}(R^T\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{r}, t). \quad (34)$$

R n'engendre pas de changement d'état de polarisation. Si la masse $m = 0$, le procédé de décomposition (32) est bien relativiste, mais le groupe L n'engendre pas ici non plus de changement d'état de polarisation s. Ainsi, comme (28),

$$(L)\ \Psi^{(\pm)(s)}(p\,;x) \equiv \Omega_L\, \Psi^{(\pm)(s)}(p\,;L\,x) \approx \Psi^{(\pm)(s)}(L^T p\,;x). \quad (35)$$

Dans le cas d'un électron dans un champ central électrostatique, les fonctions d'ondes exprimées en coordonnées sphériques peuvent, comme (32), se décomposer aussi en deux parties, soit (avec $\bar{s} = -s$)

$$\Psi^{(\pm)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) = \Psi^{(\pm)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) + \Psi^{(\pm)(\bar{s})}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t). \quad (36)$$

Chaque partie, caractérisée par une seule constante de normalisation, est une solution particulière. Mais ici s n'est pas valeur propre de l'opérateur σ_p, qui ne peut d'ailleurs pas être défini dans les coordonnées sphériques. Cependant, ici aussi, $s = 1/2, -1/2$, qui apparaissent dans les fonctions angulaires sous la forme $Y^{m\pm 1/2}_{j-s}(\theta, \varphi)$. Dans l'approximation non relativiste, $j - s$ est bien un bon nombre quantique qui représente le moment cinétique orbital de l'électron, si $Y^{m\pm 1/2}_{j-s}$ se trouvent dans les « grandes » composantes de Ψ_{njm}. Dans cette approximation, s apparaît donc comme le spin total de l'électron. On peut démontrer que 1° j-s ne change pas sous P, 2° ni sous T, mais 3° C engendre le changement $j - s \rightarrow j + s\ (= j - \bar{s})$(²). Avec ces règles d'identification et celles du paragraphe 5, nous avons

$$(I)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx (P)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (37a)$$

$$(T)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx (PT)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(+)(s)}_{n\overline{jm}}(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (37b)$$

$$(C)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx (CP)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)(\bar{s})}_{n\overline{jm}}(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (37c)$$

$$(CT)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx (CPT)\ \Psi^{(+)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(-)(\bar{s})}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t). \quad (37d)$$

Quatre solutions seulement sont différentes.

La décomposition (36), tout comme (32), n'est pas un procédé relativiste. Mais elle est invariante

(²) Dans les équations d'ondes, les termes d'énergie sont $E - eA_0(r) \pm m$. Sous C ($e \rightarrow -e$), un état de E positive devient un état de E négative. Les grandes composantes deviennent par conséquent les petites, et *vice versa*, ce qui signifie $j - s \rightarrow j + s$ sous C. (*Note ajoutée à la correction des épreuves.*)

sous rotation R autour du centre du champ. R n'engendre donc pas de changement de $j - s$, ainsi (cf. (31))

$$(R)\, \Psi^{(\pm)(s)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_R\, \Psi^{(\pm)(s)}_{njm}(e, R\boldsymbol{r}, t)$$
$$\approx \sum_{m'=-j}^{j} K^{(s)R}_{mm'}\, \Psi^{(\pm)(s)}_{njm'}(e, \boldsymbol{r}, t). \quad (38)$$

7. **Comportement des solutions sous retournement de l'espace.** — Sous le retournement de l'espace $\mathfrak{T}$ ($\boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r}$, $t' = t$), si une solution de l'équation (1) suit une certaine transformation, soit [5]

$$\Psi'(e, \boldsymbol{r}', t') = \eta\gamma_4\, \Psi(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (39)$$
$$(\eta = 1,\ -1,\ i \text{ ou } -i)$$

η caractérisera la parité intrinsèque de la particule considérée. Les solutions engendrées de Ψ par le groupe des substitutions de variables G sont celles d'un même problème et de la même particule. Elles doivent donc subir, sous $\mathfrak{T}$, la même transformation (39), bien qu'elles puissent correspondre, en général, à des états de parité orbitale différente. Nous pouvons en fait démontrer que cette proposition est compatible. De (39), on tire

$$\overline{\Psi'}^T(e, \boldsymbol{r}', t') = \eta^*\, \gamma_4^T\, \overline{\Psi}^T(e, \boldsymbol{r}, t).$$

Opérant par exemple Γ_C sur cette équation, on obtient

$$(C)\, \Psi'(-e, \boldsymbol{r}', t') = -\eta^*\, \gamma_4(C)\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, t). \quad (40)$$

En tenant compte de la proposition faite plus haut, on doit avoir en général

$$\Psi'(-e, \boldsymbol{r}', t') = -\eta^*\, \gamma_4\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, t). \quad (41)$$

A partir de cette transformation pour $\Psi(-e, \boldsymbol{r}, t)$, des calculs semblables montrent que

$$(C)\, \Psi'(e, \boldsymbol{r}', t') = \eta\gamma_4(C)\, \Psi(e, \boldsymbol{r}, t). \quad (42)$$

La solution engendrée de $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ par C suit donc la même transformation que $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ elle-même. C'est aussi le cas des autres solutions engendrées par G.

Dans (40), $(C)\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, t)$ n'est pas solution de l'équation (1) mais celle de l'équation conjuguée de charge par rapport à cette équation. Elle est donc la solution conjuguée de charge par rapport à $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$, et subit, sous $\mathfrak{T}$, une transformation différente de celle de $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$. En supposant que les définitions (14) soient inchangées (invariantes) sous $\mathfrak{T}$, c'est-à-dire que les solutions (14) soient définies avec les mêmes matrices Γ dans les coordonnées $(\boldsymbol{r}', t')$ que dans les $(\boldsymbol{r}, t)$, nous pouvons déduire les transformations que subissent, sous $\mathfrak{T}$, toutes les solutions conjuguées de $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ vis-à-vis du groupe G, à savoir

$$(I)\, \Psi'(e, \boldsymbol{r}', t') = \eta\gamma_4(I)\, \Psi(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (43a)$$
$$(P)\, \Psi'(e, -\boldsymbol{r}', t') = \eta\gamma_4(P)\, \Psi(e, -\boldsymbol{r}, t), \quad (43b)$$
$$(T)\, \Psi'(e, \boldsymbol{r}', -t') = \eta^*\, \gamma_4(T)(e, \boldsymbol{r}, -t), \quad (43c)$$
$$(PT)\, \Psi'(e, -\boldsymbol{r}', -t') = \eta^*\, \gamma_4(PT)\, \Psi(e, -\boldsymbol{r}, -i) \quad (43d)$$
$$(C)\, \Psi'(-e, \boldsymbol{r}', t') = -\eta^*\, \gamma_4(C)\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, t), \quad (43e)$$
$$(CP)\, \Psi'(-e, -\boldsymbol{r}', t') = -\eta^*\, \gamma_4(CP)\, \Psi(-e, -\boldsymbol{r}, t), \quad (43f)$$
$$(CT)\, \Psi'(-e, \boldsymbol{r}', -t') = -\eta\gamma_4(CT)\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, -t), \quad (43g)$$
$$(CPT)\, \Psi'(-e, -\boldsymbol{r}', -t') = -\eta\gamma_4(CPT)\, \Psi(-e, -\boldsymbol{r}, -t). \quad (43h)$$

La différence de parité de $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ et $(C)\, \Psi(-e, \boldsymbol{r}, t)$ a été étudiée par Yang et Tiomno pour essayer de discerner des espèces différentes possibles des particules de spin 1/2 [5]. Si l'on définit l'antiparticule avec CP au lieu de C [6], on aura les mêmes conclusions que celles obtenues par ces auteurs.

8. **Solution générale.** — La combinaison linéaire des huit solutions (14) engendrées par le groupe G constitue une solution générale, qui s'écrit

$$\Psi^G(e, \boldsymbol{r}, t) = \sum_{\mathcal{O}} a_{\mathcal{O}}(\mathcal{O})\, \Psi(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (44)$$
$$\mathcal{O} = I, P, T, PT, C, CP, CT, CPT.$$

Les $a_{\mathcal{O}}$ sont les coefficients de la combinaison. Cette solution générale est, aux coefficients près, invariante par rapport à l'opération du groupe G, c'est-à-dire que, pour tous les opérateurs $\mathcal{O}$.

$$(\mathcal{O})\, \Psi^G(e, \boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^G(e, \boldsymbol{r}, t).$$

Dans le cas des ondes planes monochromatiques, la solution générale engendrée par G est, avec (25),

$$\Psi^G(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) = a^{(+)}(\boldsymbol{p})\, \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) + a^{(-)}(\boldsymbol{p})\, \Psi^{(-)}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) + a^{(+)}(-\boldsymbol{p})\, \Psi^{(+)}(-\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) + a^{(-)}(-\boldsymbol{p})\, \Psi^{(-)}(-\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t), \quad (45)$$

seules les quatre solutions indépendantes étant retenues.

La combinaison linéaire de toutes les solutions engendrées de Ψ par le groupe L, soit

$$\sum_L b_L \cdot (L)\, \Psi,$$

équivaut dans notre cas à la somme sur $\boldsymbol{p}$,

$$\iiint_L \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\; b(\boldsymbol{p})\, \Psi(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t):$$

Ne comprenant pas P, L n'engendre pas de changement simultané de signe des trois composantes de $\boldsymbol{p}$. La somme $\iiint_L$ ne comprend donc pas les cas où toutes les composantes de $\boldsymbol{p}$ changent de signe à la fois. La solution générale engendrée par les groupes G et L combinés est

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \iiint_L \mathrm{d}^3 \boldsymbol{p}\, b(\boldsymbol{p})\, \Psi^G(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t)$$

$$= \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}^3 \boldsymbol{p} [a^{(+)}(\boldsymbol{p})\, \Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) + a^{(-)}(\boldsymbol{p})\, \Psi^{(-)}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t)]. \quad (46)$$

Dans (46), la somme s'étend bien sur toutes les valeurs de p_1, p_2 et p_3, ce qui est dû à l'opération combinée de L et P. La solution (46) est, aux coefficients près, invariante par rapport à l'opération du groupe G et à la fois à celle de L. Nous exprimons ainsi le procédé usuel du développement de Fourier selon la conception du groupe.

Dans le cas d'un champ central électrostatique, selon (30), la solution générale engendrée par le groupe de symétrie G s'écrit

$$\Psi^G_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) = a_m^{(+)}\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) + a_m^{(-)}\, \Psi^{(-)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) + a_{\bar{m}}^{(+)}\, \Psi^{(+)}_{\overline{njm}}(e, \boldsymbol{r}, t) + a_{\bar{m}}^{(-)}\, \Psi^{(-)}_{\overline{njm}}(e, \boldsymbol{r}, t). \quad (47)$$

Le groupe rotation de l'espace (R) autour du centre du champ engendrera les états à m différent, mais il laisse n et j inchangés. La solution générale engendrée par G et R combinés est ainsi

$$\sum_{m=-j}^{j} b_m\, \Psi^G_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) = \sum_{m=-j}^{j} [a_m^{(+)}\, \Psi^{(+)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t) + a_m^{(-)}\, \Psi^{(-)}_{njm}(e, \boldsymbol{r}, t)]. \quad (48)$$

Cette solution est, aux coefficients près, invariante par rapport à G et R. Limité par la symétrie de la force extérieure, les groupes seuls ne peuvent engendrer toutes les solutions du problème.

9. **Remarques.** — 1° Dans l'étude des solutions engendrées par les groupes G et L, les conclusions (11) et (12) ne sont valables que lorsque les propriétés fonctionnelles du champ extérieur $A_\mu(x)$ sont conformes aux conditions (9) et (10). Dans le cas d'un champ à symétrie sphérique, non seulement L est limité au groupe rotation autour du centre du champ, mais P aussi n'est applicable que lorsque ce centre coïncide avec l'origine des coordonnées spatiales. En cas de symétrie cylindrique, L sera réduit aux rotations autour de l'axe de symétrie et P sera applicable seulement quand cet axe coïncide avec l'un des trois axes des coordonnées. T est un bon opérateur, si $\boldsymbol{A}(-t) = -\boldsymbol{A}(t)$ et $A_0(-t) = A_0(t)$. Cependant, C est toujours un bon opérateur, car il ne dépend pas des propriétés fonctionnelles du champ extérieur vis-à-vis de l'espace-temps.

2° L'invariance des solutions sous l'opération C retient particulièrement notre attention. Il s'agit en effet de la validité de l'hypothèse de Majorana. En cas de particule neutre, une onde plane monochromatique bien définie ne peut satisfaire à cette hypothèse, car elle n'est pas invariante sous C. Une solution possible en est la combinaison (cf. paragraphe 4 et [1])

$$\Psi^M(\boldsymbol{p}\,; \boldsymbol{r}, t) = \Psi^{(+)}_{(A,A')}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) + \Psi^{(-)}_{(B,B')}(-\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) \quad (49)$$

où A, A' et B, B' sont constantes de normalisation. Dans une certaine représentation particulière des matrices γ_μ [1], l'opération C nous donne

$$(C)\, \Psi^M(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) = \Psi^{(+)}_{(iB'^*, -iB^*)}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) + \Psi^{(-)}_{(-iA'^*, iA^*)}(-\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) \quad (50)$$

qui est la solution de l'antiparticule correspondant à la solution (49) de la particule. Selon Majorana,

$$(C)\, \Psi^M(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) = \pm\, \Psi^M(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t), \quad (51)$$

d'où

$$A = \pm\, iB'^*, \qquad A' = \mp\, iB^*. \quad (52)$$

La particule de Majorana ne peut donc avoir comme solution que la combinaison linéaire (49) remplissant les conditions (52), solution qui ne représente pas un état d'énergie bien définie.

3° Si l'antiparticule est définie avec CP au lieu de C [6], l'hypothèse de Majorana n'est plus possible, car on démontre facilement que les conditions semblables à (51) ne peuvent être remplies ici d'aucune façon. Dans ce cas, particule et antiparticule ne peuvent pas être identiques. Des exemples en sont aussi fournis par la théorie à deux composantes du neutrino [6], [7] et par celle à trois composantes du photon [8].

4° Une solution invariante sous CPT existe. Elle est également la combinaison (49). L'invariance sous CPT demande que $A = B$, $A' = B'$. En basant sur cette solution, il a été montré que l'interaction directe boson-fermion doit se limiter aux couplages V et A seulement [9].

5° Dans la seconde quantification, $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ et $\overline{\Psi}(e, \boldsymbol{r}, t)$ sont des opérateurs. Pour les calculs de perturbation à partir des états de particule libre

on développe Ψ en ondes planes selon (cf. (46))

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{p}[a^{(+)}(\boldsymbol{p})\,\Psi^{(+)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) + a^{(-)\dagger}(\boldsymbol{p})\,\Psi^{(-)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)]. \quad (53)$$

$a^{(\pm)}(\boldsymbol{p})$ sont l'opérateur d'absorption d'une particule et celui d'une antiparticule d'impulsion $\boldsymbol{p}$, et $a^{(\pm)\dagger}(\boldsymbol{p})$ les opérateurs d'émission. Le champ est quantifié selon les règles d'anticommutation

$$\left.\begin{aligned} \{a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}), a^{(\pm)}(\boldsymbol{q})\} = \{a^{(\pm)\dagger}(\boldsymbol{p}), a^{(\pm)\dagger}(\boldsymbol{q})\} = 0, \\ \{a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}), a^{(\pm)\dagger}(\boldsymbol{q})\} = \delta(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{q}). \end{aligned}\right\} \quad (54)$$

Quels sont les opérateurs d'émission et d'absorption engendrés par le groupe G ? D'après l'invariance de l'expression (53) par rapport à G, on démontre que ces opérateurs engendrés s'identifient comme suit :

$$\left.\begin{aligned} (I)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}), \\ (P)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\pm)}(-\boldsymbol{p}), \\ (T)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\pm)\dagger}(-\boldsymbol{p}), \\ (PT)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\mp)\dagger}(\boldsymbol{p}), \\ (C)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\pm)}(-\boldsymbol{p}), \\ (CP)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\mp)}(\boldsymbol{p}), \\ (CT)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\mp)\dagger}(\boldsymbol{p}), \\ (CPT)\; a^{(\pm)}(\boldsymbol{p}) &= a^{(\mp)\dagger}(-\boldsymbol{p}). \end{aligned}\right\} \quad (55)$$

L'interprétation de ces opérateurs est évidente. On voit aussi qu'ils obéissent toujours aux relations d'anticommutation (54).

Manuscrit reçu le 29 janvier 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir par exemple : WEYL (H.), " The Theory of Groups and Quantum Mechanics ", chap. IV (2e édit., Dover Publications, 1950).

[2] DE BROGLIE (L.), « La théorie des particules de spin 1/2 (Électrons de Dirac) «, chap. V (Gauthier-Villars, Paris, 1952).

[3] TZOU (K. H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 375.

[4] Voir par exemple : HILL (E. L.) et LANDSHOFF (R.), *Rev. Mod. Physics*, 1938, **10**, 87.

[5] YANG (C. N.) et TIOMNO (J.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 495.

[6] LANDAU (L. D.), *Nuclear Physics*, 1957, **3**, 127.

[7] LEE (T. D.) et YANG (C. N.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1671. SALAM (A.), *Nuovo Cimento*, 1957, **5**, 299.

[8] Voir par exemple : TZOU (K. H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 141. GOOD (R. H.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1914. BLUDMAN (S. A.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1163.

[9] BROWN (L. M.), *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 957.

TRANSITION ENTRE ÉTATS MÉTALLIQUES ET ISOLANTS POUR UN GAZ D'ÉLECTRONS. APPLICATION AUX BANDES D'IMPURETÉS ET AUX ANTIFERROMAGNÉTIQUES. I.

Par JACQUES DES CLOIZEAUX,
École Normale Supérieure, Laboratoire de Physique.

Résumé. — Dans un solide, l'approximation de Bloch cesse d'être valable lorsque les répulsions coulombiennes entre électrons deviennent importantes par rapport aux largeurs de bandes. On peut montrer sur un modèle simple qu'il y a passage de l'état métallique à l'état isolant. Ce résultat s'obtient grâce à une transformation adéquate qui revient à effectuer une ségrégation des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux. Dans le cas ordonné, il y a antiferromagnétisme partiel, mais la théorie s'applique aussi au cas désordonné. La largeur de la bande interdite ainsi que les pseudo-niveaux électroniques varient avec la température.

Abstract. — In a solid, the Bloch approximation becomes invalid when the coulombic repulsion between electrons is not small as compared to the band width. Then, as it can be shown on a simple model, a transition from the metallic to the insulating state may occur. Such a result is obtained by means of a transformation which leads to a segregation of the electrons of opposite spins on two sublattices. The width of the forbidden band and the electron pseudo-levels are functions of temperature.

I. INTRODUCTION.

1. **La théorie des bandes d'énergie et ses insuffisances.** — La théorie classique de Bloch dans les cristaux, basée sur les solutions d'une équation de Schrödinger « à un électron », a rendu, ces dernières années, les plus grands services, pour l'étude des propriétés des métaux, des semi-conducteurs et de certains isolants. S'appuyant sur cette théorie, Wilson [1] le premier a indiqué le critère qui permet de distinguer un métal d'un isolant. Si toutes les bandes d'énergie d'un cristal sont, ou complètement remplies, ou tout à fait vides, le corps considéré est isolant (ou semi-conducteur) ; si une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies, alors le corps est métallique. Chaque électron est considéré comme indépendant et en mouvement dans le potentiel moyen créé par le réseau et les autres électrons.

Cette approximation, en fait, ne se justifie que pour des densités électroniques fortes. Par exemple, considérons un gaz d'électrons et soit L la distance moyenne entre deux électrons. Par suite du principe de Pauli, il est facile de voir que l'énergie cinétique varie comme L^{-2}, tandis que l'énergie répulsive entre électrons ne varie que comme L^{-1}. Pour de fortes densités, l'énergie de répulsion coulombienne est faible par rapport à l'énergie de Bloch. Par ailleurs, le principe de Pauli, en interdisant aux électrons de même spin de se rencontrer, tend à réduire l'énergie coulombienne.

Toutefois, la théorie des bandes dans sa forme simple se révèle insuffisante dès que l'on veut tenir compte du fait que deux électrons de spin opposé doivent eux aussi s'éviter. De grands progrès ont été faits ces dernières années dans le calcul de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons. En particulier, Gell-Mann et Brueckner [2] ont réussi à la calculer pour un gaz d'électrons libres, par une méthode de perturbation d'ordre infini, rigoureuse aux fortes densités.

En même temps, de nombreux auteurs, à la suite des travaux de Bohm et Pines [3], ont montré que dans le cas des métaux, la conception d'excitations d'électrons individuels était insuffisante et qu'il fallait aussi introduire des excitations de caractère collectif, les plasmons. Une méthode développée par Sawada, Brueckner, Fukuda et Brout [4] a permis à ces auteurs d'étudier avec précision pour un gaz d'électrons libres très dense les diverses excitations : l'existence de plasmons en découle automatiquement et leur méthode permet de calculer l'énergie de corrélation, le résultat étant absolument identique à celui de Brueckner et Gell-Mann. Les plasmons étant mis à part, les électrons peuvent alors être considérés comme des particules indépendantes se repoussant avec un potentiel écranté, l'effet d'écran étant dû à la polarisation du gaz d'électrons autour d'un électron particulier.

Ainsi ces théories, tout en montrant la nécessité d'introduire des excitations collectives, tendent à justifier les résultats de la théorie des bandes simple, même dans le cas des métaux usuels où l'énergie coulombienne n'est pas du tout négligeable par rapport à l'énergie de Bloch.

Toutefois, si les densités électroniques diminuent, l'énergie de corrélation croît dans de grandes proportions. Imaginons par exemple un cristal formé d'ions et d'électrons à raison d'un électron par ion et faisons croître par la pensée le paramètre cristallin. Chaque électron aura tendance à se con-

centrer autour d'un ion. La largeur de la bande d'énergie diminuera par suite d'un recouvrement plus faible des orbitales atomiques, mais par contre l'énergie de répulsion coulombienne ne diminuera pas si vite et la probabilité de rencontrer deux électrons sur le même atome deviendra de plus en plus faible même si l'on tient compte des effets de polarisation sur les ions voisins. Il arrivera un moment où la théorie des bandes deviendra tout à fait inapplicable. A la limite, nous aurons un électron par atome et la fonction d'onde associée aux électrons du cristal sera du type d'Heitler et London.

Dans ce dernier cas, le corps doit être considéré comme isolant, car il ne peut y avoir conduction électrique que si un électron saute d'ions en ions. Il existe alors une énergie d'excitation qui correspond au passage de cet électron sur un ion voisin et à la séparation de l'ion doublement chargé et du trou ainsi formé.

Le comportement d'un gaz d'électrons libres est analogue lorsque la densité diminue. Pour fixer les idées, désignons par $r_s\, a_0$ le rayon d'une sphère de volume égal au volume moyen occupé par un électron (a_0 étant le rayon de Bohr). Le nombre sans dimensions r_s définit la densité. Aux fortes densités, $r_s \ll 1$. Pour les métaux alcalins, r_s varie de 1 à 7 (Na : $r_s = 3{,}9$; Cs : $r_s = 5{,}5$), et dans ce domaine la théorie des bandes s'applique. Par ailleurs, nous savons que pour des valeurs de r_s supérieures à 25, l'énergie coulombienne devient nettement prédominante ; les électrons se placent aux nœuds d'un réseau cristallin, chaque électron vibrant autour de sa position d'équilibre. Entre ces valeurs extrêmes, le comportement des électrons est mal connu. En effet, *a priori*, ni la théorie des bandes ni la théorie d'Heitler et London ne semblent très satisfaisantes.

En fait, dans une longue série d'articles, Mott [5] a attiré l'attention sur un certain nombre de phénomènes auxquels la théorie des bandes semble inapplicable. Il s'agit : 1) des phénomènes de conduction dans les bandes d'impuretés ; 2) des propriétés électriques des oxydes antiferromagnétiques ; 3) de la nature des électrons dans les terres rares et les métaux de transition.

Dans tous ces cas analysés par Mott, la théorie des bandes prévoit une conductivité de type métallique, en contradiction avec l'expérience.

Dans ce travail, nous essayerons de clarifier le problème, et nous proposerons un modèle susceptible d'expliquer de manière qualitative les différents faits expérimentaux que l'on rencontre dans les deux premiers cas, en laissant de côté la théorie des ferromagnétiques.

La représentation et l'étude simple de ce modèle fait l'objet de l'article I ; l'article II est consacré à une étude plus précise des excitations électroniques et à l'application du modèle au cas désordonné.

2. **Bandes d'impuretés dans les semi-conducteurs. Faits expérimentaux.** — L'introduction d'impuretés dans un semi-conducteur, comme le germanium ou le silicium, crée à l'intérieur de la bande interdite des niveaux d'énergie supplémentaires. La substitution à l'un des atomes de germanium ou de silicium d'un atome appartenant à l'une des colonnes voisines de la classification de Mendeleiev introduit en particulier des niveaux peu profonds, qui sont donneurs (P, As colonne 5) ou accepteurs (In, Ga colonne 3).

La théorie classique prévoit qu'aux basses températures les électrons de la bande de valence ne peuvent acquérir assez d'énergie pour passer dans la bande de conduction, et la conductivité provient uniquement de l'ionisation des centres d'impuretés.

Mais ce modèle se trouve insuffisant quand on atteint les très basses températures (quelques degrés K). En effet, la conductivité, au lieu de décroître régulièrement de façon exponentielle, atteint un point de saturation à partir duquel elle ne continue à décroître que lentement (voir *fig.* 1).

On interprète ce fait observé par de nombreux auteurs pour des échantillons de type n ou p, en disant que les divers niveaux associés à un type d'impuretés forment une bande et qu'il y a conduction dans cette bande d'impureté, les électrons passant d'un centre à un autre par effet tunnel. Cette explication est tout à fait raisonnable. En effet, l'électron ou le trou supplémentaire gravite autour de l'impureté avec une large orbite qui recouvre un bon nombre de mailles du cristal. Le rayon de l'orbite vaut environ : $a \simeq 7.10^{-7}$ cm pour le germanium.

Dans les expériences considérées, la densité des centres n varie de 10^{15} cm^{-3} à 10^{17} cm^{-3}. Par conséquent, $[na^3]^{1/3}$ varie en gros de 0,07 à 0,3.

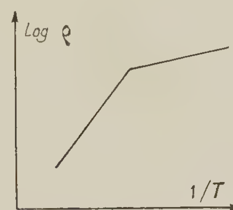


Fig. 1. — Conductivité aux basses températures dans le germanium.

Ces valeurs de $[na^3]^{1/3}$ sont compatibles avec un recouvrement faible des orbitales associées aux centres d'impuretés, ce qui explique une faible conductivité dans la bande d'impureté (bande étroite et forte masse effective). Par ailleurs, plus le cristal est pur, plus la conductivité résiduelle aux basses températures doit être petite, et c'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

Examinons alors de plus près les caractères de ce type de conductivité. Des mesures précises de conductivité et d'effet Hall ont été effectuées par Fritzsche et Lark Horowitz [6] sur des échantillons de germanium de type n dopés à l'antimoine et de type p dopés à l'indium et au gallium. Les résultats obtenus montrent que l'on peut mettre la conductivité sous la forme

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = C_1 \, e^{-\varepsilon_1/kT} + C_2 \, e^{-\varepsilon_2/kT} + C_3 \, e^{-\varepsilon_3/kT}.$$

Ces trois termes correspondent aux portions rectilignes que l'on observe sur les courbes de Frizsche (Log ρ en fonction de $1/T$).

Le premier terme est classique et correspond à l'ionisation des impuretés au profit des bandes de valence et de conduction ($\varepsilon_1 \simeq 8.10^{-3}$ eV) le deuxième terme n'apparaît que pour de fortes concentrations en gallium ($\varepsilon_2 \simeq 10^{-3}$ eV à 4.10^{-3} eV, $C_2 \simeq 4 \ \omega^{-1}$ cm^{-1}). Le troisième terme caractérise la conductivité dans la bande d'impureté ($\varepsilon_3 \simeq 5.10^{-5}$ eV à 10^{-3} eV, $C_3 \simeq 10^{-1} \ \omega^{-1}$ cm^{-1} à $5.10^{-3} \ \omega^{-1}$ cm^{-1}).

La valeur de C_2 est presque constante et ne varie pas avec les concentrations, alors que ε_2 croît fortement quand la concentration en impureté diminue. Par ailleurs, la valeur de C_3 qui doit correspondre à la mobilité dans la bande d'impureté augmente fortement avec la densité des impuretés comme il est normal ; l'énergie d'activation ε_3, au contraire, ne varie que lentement avec la température.

Pour de très fortes concentrations en impuretés ($N > 10^{17}$ cm^{-3}), la conductivité dans la bande d'impureté devient métallique et ne varie plus que lentement avec la concentration et la température.

Des phénomènes analogues ont été observés sur d'autres semi-conducteurs, par exemple, dans l'antimoniure d'indium [7].

3. **Bandes d'impuretés dans les semi-conducteurs. Théorie.** — L'existence des bandes d'impuretés a été reconnue depuis longtemps, et ces bandes ont été étudiées par de nombreux auteurs. En particulier, Erginsoy [8] et Baltensperger [9], utilisant la théorie de Bloch et l'approximation des liaisons fortes, ont calculé l'élargissement des niveaux d'impuretés en supposant que les centres d'impuretés sont situés aux nœuds d'un réseau périodique.

Des doutes ont alors été jetés sur la validité d'une telle hypothèse, et l'on a pu montrer que les bandes d'impuretés associées à des centres répartis au hasard tendent à s'étaler vers les hautes et aussi les basses énergies, tout en s'affinant au centre (voir *fig.* 2). Cette forme de bande est justifiée par des considérations qualitatives et vérifiée par des calculs exacts exécutés sur des modèles à une dimension [10].

Des calculs ont été effectués également sur des modèles désordonnés à trois dimensions, en particulier par Aigrain et Jancovici [11] et Parmenter [12].

Toutefois ces études de bandes restent dans le domaine de la théorie de Bloch et ne peuvent que très difficilement expliquer l'existence d'une énergie d'activation d'impureté sensiblement constante aux basses températures.

Il est vrai que l'existence de cette énergie d'activation peut être mise en doute, car elle est très faible et la pente de la courbe de conductivité aux basses températures pourrait être attribuée à une variation de la mobilité ; toutefois, cette hypothèse ne semble pas avoir été retenue.

Deux types d'explications ingénieuses ont été donnés récemment par Lafore et De Gennes [13] et par Anderson [14], mais elles ne peuvent s'appliquer qu'aux réseaux désordonnés et à condition que les interactions décroissent très rapidement avec la distance.

Par ailleurs, depuis longtemps Mott [5] a insisté sur le fait que, dans un réseau régulier ou non formé d'ions hydrogénoïdes, il doit y avoir transition brusque de l'état métallique à l'état non métallique quand la densité diminue (voir *fig.* 3).

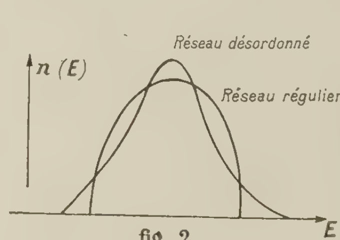


fig. 2.

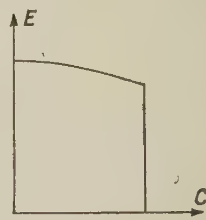


fig. 3.

Fig. 2. — Forme des bandes d'impuretés. en théorie de Bloch.
Fig. 3. — Énergie d'excitation en fonction de la concentration (d'après Mott).

La question se pose alors de savoir comment l'on peut construire un état isolant à partir de fonctions de Bloch. A ce sujet, une suggestion intéressante a été faite par Slater [15], qui suppose que le réseau est antiferromagnétique. L'antiferromagnétisme diminue la périodicité du réseau et introduit un super-réseau dont les mailles sont deux fois plus grandes que les mailles du réseau initial. La zone de Brillouin est alors coupée en deux demi-zones qui ne contiennent plus que $N/2$ niveaux de chaque spin. La substance devient donc isolante.

Ce modèle a été critiqué. Il tend à suggérer qu'il doit y avoir retour à l'état métallique au-dessus du point de Néel, ou encore que les énergies d'activation qui correspondent respectivement à la destruction de l'ordre magnétique à longue distance et à la création de porteurs libres sont du même ordre de grandeur et reliés à la largeur de la bande

interdite. Or l'énergie métallique provient des forces d'échange qui sont faibles et tendent vers zéro lorsque la densité devient nulle, tandis que l'énergie d'activation des électrons conducteurs est en général très supérieure et tend vers le potentiel d'ionisation de chaque atome lorsque la densité devient nulle. Cette objection toutefois n'apparaît pas comme absolument valable, et nous reviendrons sur ce point.

4. **Les oxydes antiferromagnétiques. Faits expérimentaux et théorie.** — Il a été signalé depuis longtemps par De Boer et Verwey [16] et par Mott [17] que de nombreux oxydes métalliques possédant une couche $3d$ incomplète étaient cependant des isolants et que la résistivité de spécimens purs et stoechiométriques dépassaient 10^{10} Ω cm aux températures ordinaires. La question a été reprise en détail récemment par Morin [18] qui a étudié une série d'oxydes de métaux de transition, du scandium au cuivre.

Ces composés sont formés d'ions métalliques M^{++} ou M^{+++} et d'ions oxygène O^{++}. Les bandes $3d$ sont partiellement remplies et la bande $4s$ est vide. Ces oxydes appartiennent à plusieurs groupes cristallographiques ; les composés comme NiO ou MnO sont cubiques et possèdent la même structure que NaCl, les sesquioxydes comme Cr_2O_3 sont rhomboédriques.

Tous ces oxydes sont antiferromagnétiques et les moments magnétiques sont portés par les ions métalliques. Chaque ion métallique est entouré par des ions oxygène et la théorie de l'interaction fait appel au super-échange.

En théorie de Bloch, la structure des bandes compatible avec le champ cristallin conduit à attribuer à certains oxydes un caractère métallique : par exemple, dans Ti_2O_3 qui ne contient qu'un seul électron dans la couche $3d$, ou dans NiO qui en contient huit, le remplissage des bandes est incomplet. Certes, le couple spin orbite peut lever certaines dégénérescences, mais est insuffisant pour expliquer les fortes énergies d'ionisation qu'on observe dans les oxydes métalliques et qui d'ailleurs se manifestent par une transparence relative de ces corps ; NiO, par exemple, est vert pâle et Ti_2O_3 violet foncé [1].

La théorie des bandes sous sa forme simple conduit donc à des résultats aberrants et l'on peut penser que l'approximation de Heitler et London est meilleure et que les fonctions d'onde électroniques sont localisées sur les ions.

Toutefois, une étude précise des spectres d'absorption et de la conductivité conduit Morin à penser que pour certains oxydes comme Ti_2O_3 ou V_2O_3, il existe une véritable bande $3d$. Le champ cristallin subdivise cette bande en deux bandes nettement séparées $d\gamma$ et $d\varepsilon$. Dans ces oxydes, la bande $d\gamma$ est vide. Morin, par ailleurs, suggère que la bande $d\varepsilon$ est elle-même scindée par une interaction magnétique d'échange en une bande inférieure pleine et une bande supérieure vide, le mécanisme de cette interaction n'étant pas précisé. Au-dessus du point de Néel, il y aurait fusion des deux sous-bandes et conduction métallique.

En résumé, la théorie des oxydes métalliques à couches incomplètes reste obscure et les phénomènes présentent une forte analogie avec ceux que l'on observe dans les bandes d'impureté.

Dans les deux cas, la théorie de Bloch prévoit des bandes étroites mais de largeur finie. Dans les deux cas, il apparaît, pour les porteurs libres, des énergies d'excitation variables avec la température et la concentration. Nous allons alors essayer d'interpréter ces faits en utilisant des modèles simples.

II. BANDES ÉTROITES ET ÉNERGIES D'ACTIVATION. INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES EXPÉRIENCES ET PRÉSENTATION D'UN MODÈLE SIMPLE.

1. **Bandes d'impuretés.** — Les mesures de Fritzsche sur des échantillons de germanium possédant une faible concentration en impureté, s'interprètent aisément par une structure de bande simple, représentée sur la figure 4.

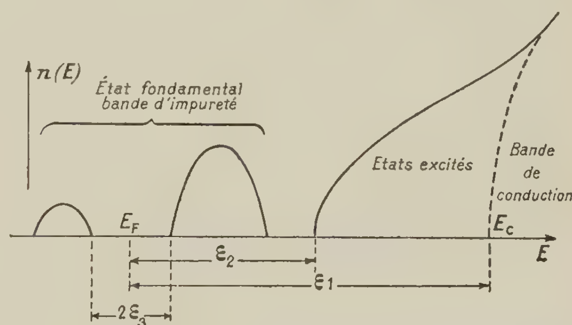


FIG. 4. — Densité de niveaux et bande d'impureté pour de faibles concentrations.

Les caractères des bandes considérées sont les suivants :

a) La bande d'impureté correspondant au niveau fondamental est étroite et scindée en deux sous-bandes séparées par une faille dans les énergies. L'énergie $2\ \varepsilon_3$ représente la largeur de la faille et varie peu avec la température. La bande inférieure est pleine et la bande supérieure vide. Par ailleurs, ces bandes étant étroites, les masses effectives sont

[1] Pour fixer les idées, rappelons qu'à la limite d'absorption optique $\lambda = 0,4\ \mu$ correspond une énergie de 3,1 eV, alors que dans le germanium où l'interaction spin orbite a été calculé, la séparation des niveaux obtenue par ce couplage supplémentaire est de l'ordre de 0,27 eV.

fortes et la mobilité est donc faible. Ainsi se trouve expliqué que le coefficient C_3 soit petit.

b) Les bandes d'impureté correspondant aux niveaux excités (niveaux liés) sont larges et présentent le caractère métallique. Cette hypothèse est tout à fait justifiée, puisque les orbitales sont plus étalées que pour le niveau fondamental. Ce caractère apparaît déjà dans l'approximation hydrogénoïde, mais il est encore renforcé dans la réalité. En effet, la fonction d'onde de l'état fondamental 1s est maximum au voisinage du centre d'impureté. Or aux environs du centre d'impureté, l'effet de polarisation diélectrique du milieu ne joue plus, si bien que l'électron est plus fortement attiré par le centre d'impureté. La fonction d'onde de l'état fondamental est alors relativement plus concentrée autour de l'atome d'impureté que les fonctions d'onde des états excités ; ce phénomène se traduit d'ailleurs par un abaissement relatif de l'énergie du niveau fondamental (voir Kohn [19]). L'énergie d'excitation ε_2 correspond au passage d'un électron de la bande fondamentale dans une bande d'impureté excitée ([2]). La largeur de ces bandes varie beaucoup avec la densité, par conséquent ε_2 doit varier aussi, et sa valeur doit diminuer au fur et à mesure que la densité augmente, ce qui est conforme à l'expérience. Par ailleurs, les bandes étant larges, les masses efficaces sont plus fortes, ce qui explique que le coefficient C_2 soit plus important que C_3 et varie peu avec la concentration.

c) Enfin, l'énergie ε_1 correspond au passage des électrons de la bande fondamentale à la bande de conduction. Le coefficient C_3 est alors bien plus grand que C_1 et C_2, puisque la densité de niveau dans la bande de conduction est bien supérieure à la densité de niveau dans les bandes d'impureté.

Il nous reste maintenant à interpréter la scission de la bande fondamentale. A ce sujet, nous remarquons que le niveau fondamental d'un centre isolé n'est pas unique, mais formé de plusieurs états presque dégénérés. Ainsi dans le germanium *n*, cette quasi-dégénérescence est quadruple (sans compter la dégénérescence de spin) et provient des quatre minima de la bande de conduction. La demi-bande inférieure qui doit être pleine, même pour un spécimen partiellement compensé, doit donc comprendre, dans le germanium *n*, environ sept fois moins de niveaux que la demi-bande vide.

Le niveau de Fermi restera localisé sur la bande d'impureté fondamentale, même si le spécimen n'est pas compensé. Ce modèle est valable pour de faibles densités d'impuretés. Si la densité croît, les bandes d'impuretés s'élargissent et la scission de la bande fondamentale disparaît. En même temps, il y a mélange entre les bandes d'impuretés excitées et la bande fondamentale. La conduction dans la bande d'impureté est alors importante et présente le caractère métallique comme l'expérience le montre.

([2]) Cette suggestion a déjà été faite par E. M. Conwell [20],

2. **Oxydes métalliques.** — Dans les oxydes métalliques, nous supposons également qu'il y a scission des bandes *3d*. Comme cette scission doit être un phénomène collectif, elle n'aura lieu qu'au voisinage du niveau de Fermi.

Toutefois, et contrairement à l'hypothèse de Morin, nous pensons que cette scission doit subsister au-dessus du point de Néel et que la théorie peut s'appliquer aussi bien à un composé non stoechiométrique qui ne possède pas de point de Néel qu'à un composé pur. Ce point de vue que nous discuterons plus loin sur le plan théorique, se justifie expérimentalement par la forme des courbes de conductivité. Morin remarque lui-même que Ti_2O_3 reste isolant au-dessus du point de Néel comme la plupart des oxydes. D'ailleurs, en général, la valeur de kT_N associée au point de Néel est nettement inférieure à l'énergie d'activation des porteurs. Par exemple, dans Ti_2O_3, l'énergie d'activation vaut 0,1 eV environ, tandis que la valeur de kT_N n'est que de 0,04 eV.

Notre hypothèse est alors la suivante. Il existe un couplage entre électrons qui provoque une scission de la bande *3d* et provoque l'apparition d'une énergie d'activation qui décroît avec la température. Le phénomène apparaît à l'état pur dans les composés non stoechiométriques ou désordonnés. De plus, quand l'antiferromagnétisme est possible, celui-ci tend à renforcer le couplage électronique et à abaisser l'énergie de l'état fondamental, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation et une diminution de la conductivité. Au point de Néel, l'antiferromagnétisme disparaît, et il y a retour au cas désordonné et diminution brutale de l'énergie d'activation.

3. **Modèle antiferromagnétique. Généralités.** — Étudions maintenant un modèle simple, d'ailleurs généralisable, sur lequel nous pourons analyser le mécanisme de scission de la bande fondamentale. Le système sera formé d'un nombre N d'ions, à chaque ion est associé un seul électron et nous supposerons de plus que l'état fondamental de chaque atome formé par un ion et un électron est non dégénéré (mise à part la dégénérescence de spin). La théorie de Bloch montre que la bande d'énergie correspondante, contenant $2N$ niveaux, doit être à moitié pleine.

Mais, comme nous l'avons vu, par suite de la répulsion entre électrons, plus la densité décroît, plus la probabilité de rencontrer deux électrons sur le même ion est faible. A la limite, nous pourrons supposer qu'autour de chaque ion, gravite un électron et un seul, et que l'état de spin d'un électron sur un ion est, ou bien $\alpha(s_z = 1/2)$, ou bien $\beta(s_z = -1/2)$. Les ions peuvent alors être séparés

en deux sous-réseaux ordonnés ou non, suivant la valeur du spin associé à chaque centre. Or l'état fondamental doit être ordonné. Par ailleurs puisque les densités sont faibles, il ne peut y avoir ferromagnétisme (voir Néel [24]). Les deux sous-réseaux A et B formeront donc un ensemble antiferromagnétique. Nous retombons sur le modèle de Slater. La périodicité du réseau est alors réduite, et par conséquent, comme l'a remarqué Slater, le volume de la zone de Brillouin doit être divisé par deux. Notre bande initiale est donc scindée en deux demi-bandes, et ce modèle conduit à une énergie d'activation pour les porteurs libres. Ce résultat est d'ailleurs évident, puisque les fonctions d'onde sont localisées sur chaque ion ; la fonction d'onde du système est du type d'Heitler et London, et nous savons bien qu'il ne peut y avoir conduction sans ionisation d'un centre.

Toutefois, nous devons remarquer que, dans un antiferromagnétique, il existe aussi des excitations de basse énergie, les spinons. Mais ces excitations ont un caractère collectif, comme les plasmons dans les métaux et ne conduisent pas le courant. Nous sommes donc conduits à admettre qu'il existe deux sortes d'excitations, les spinons et les excitations individuelles associées à l'énergie d'ionisation.

Aux basses températures, des spinons sont excités, mais il n'y a pas encore d'excitations individuelles, car l'énergie d'ionisation est trop élevée. Plus la température augmente, plus les deux réseaux A et B deviennent désordonnés, mais et c'est le point important, on doit admettre que les électrons de spins différents restent localisés sur deux sous-réseaux différents ; il n'y a pas création d'états ionisés. Au point de Néel, les deux réseaux deviennent complètement désordonnés ; cependant, il n'y a aucune raison pour que l'énergie d'ionisation des excitations individuelles tende vers zéro. En effet, l'énergie antiferromagnétique provient de l'arrangement régulier des deux sous-réseaux et la valeur T_N associée au point de transition est de l'ordre de grandeur de l'énergie ordre-désordre. Par contre, l'énergie d'ionisation tire son origine de l'existence même des deux sous-réseaux et de la ségrégation des électrons de spins opposés, puisque, de toutes façons, deux électrons de même spin ne peuvent se rencontrer sur un ion.

Remarquons maintenant que l'état antiferromagnétique s'exprime facilement en théorie des bandes. En effet, la bande d'énergie associée aux atomes A ou B contient $N/2$ niveaux de chaque spin, occupés par $N/2$ électrons tous du même spin. La bande est donc pleine pour les électrons du spin en question, et l'on peut considérer que les fonctions d'onde électroniques sont des ondes de Bloch, a_k ou b_k associées respectivement aux deux sous- réseaux A et B.

Supposons alors maintenant que les ions soient rapprochés et que la bande de Bloch ait une largeur appréciable en comparaison de la répulsion coulombienne. Nous pensons que les électrons de spins opposés qui cherchent à s'éviter, auront encore tendance à se séparer pour se placer sur deux sous-réseaux A et B. Mais cette séparation ne peut être complète, car, dans ce cas, l'énergie de Bloch s'en trouverait fortement augmentée. En d'autres termes, il doit être possible, en théorie des bandes, de trouver une transformation qui ferait passer continûment de l'état de base de Bloch à l'état de base antiferromagnétique, les états intermédiaires étant partiellement antiferromagnétiques. Pour une certaine configuration, l'état de base est celui pour lequel l'énergie est minimum. Une telle formulation est possible et sera développée plus loin (3).

Pour de fortes concentrations électroniques, il est évident qu'il n'y aura pas de ségrégation du tout ; l'énergie coulombienne a simplement pour effet de polariser le plasma électronique autour de chaque électron. C'est cet effet qui a été calculé par Brueckner et Gell-Mann [2], Sawada et Brueckner [3] et Bohm et Pines [3].

Dans le cas où il y a ségrégation partielle des deux sous-réseaux, nous montrerons qu'il existe, pour les excitations individuelles, une énergie d'ionisation variable avec le degré de ségrégation. Ces excitations appartiennent à deux types, celles qui conservent le spin et celles qui le renversent. De plus, notre modèle doit nous permettre de prévoir l'existence d'excitations collectives des deux types : les plasmons qui conservent le spin et les spinons qui le renversent (voir article II).

Par ailleurs, l'antiferromagnétisme doit varier avec la température et, par conséquent, il existe un point de transition antiferromagnétique au point de Néel. Au-dessus de cette température, il y aura ségrégation partielle des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux complètement désordonnés. Malheureusement, ce point de transition sera difficile à mettre en évidence sur notre modèle.

En même temps, au fur et à mesure que la température croît, la ségrégation des électrons qui est un phénomène collectif tend à diminuer, ainsi que l'énergie d'ionisation. Il existe donc un deuxième point de transition qui correspond au retour à l'état métallique.

Naturellement, ce modèle s'applique aussi au cas des centres d'impuretés et des oxydes non stoechiométriques ; dans ce cas encore, il peut y avoir ségrégation des électrons sur deux sous-réseaux, mais ceux-ci ne pouvant jamais être complètement ordonnés, il n'y a pas de point de Néel. Toutefois, et pour plus de commodité, l'étude générale sera faite sur un modèle antiferromagnétique.

(3) La question a déjà été abordée de façon quelque peu semblable par Matsubara [22], Lidiard [23] et Tredgold [24].

L'intérêt de la transformation sera alors de nous fournir une représentation intermédiaire entre la représentation de Bloch et celle d'Heitler et London.

III. ÉTUDE MATHÉMATIQUE D'UN MODÈLE ANTIFERROMAGNÉTIQUE.

1. **Hamiltonien du système.** — Soit un cristal formé de N ions et comprenant N électrons. L'évolution du système électronique sera régi par l'hamiltonien classique :

$$H = H_0 + H_{\mathrm{I}}$$
$$H_0 = \sum E_k C_k^{+\varepsilon} C_k^{\varepsilon}$$
$$H_{\mathrm{I}} = \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} g(q, k, u)\, C_{k+q}^{+\varepsilon}\, C_{u-q}^{+\eta}\, C_u^{\eta}\, C_k^{\varepsilon} \qquad (1)$$

$C_k^{+\varepsilon}$ et C_k^{ε} représentent respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin ε ($\varepsilon = \alpha$ ou $\varepsilon = \beta$) et de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ (partout où il n'y a pas d'ambiguïté possible, et par souci de simplification, nous n'utilisons pas de caractères gras pour les grandeurs vectorielles). Les opérateurs $C_k^{+\varepsilon}$ et C_k^{ε} obéissent aux relations d'anticommutation classiques :

$$[C_k^{+\varepsilon}, C_{k'}^{+\varepsilon'}]_+ = [C_k^{\varepsilon}, C_{k'}^{\varepsilon'}]_+ = 0.$$
$$[C_k^{+\varepsilon}, C_{k'}^{\varepsilon'}]_+ = \delta_{\varepsilon\varepsilon'}\, \delta_{kk'}. \qquad (2)$$

L'opérateur H_0 représente l'hamiltonien de Bloch et les grandeurs E_k sont les énergies associées aux ondes de Bloch. Dans la zone de Brillouin correspondante, on suppose que l'énergie E_k est une fonction univoque du vecteur $\boldsymbol{k}$. L'opérateur H_{I} représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et le coefficient $g(q, k, u)$ sera supposé essentiellement positif. La sommation s'applique à tous les indices qui se répètent dans les expressions précédées du signe Somme et s'étend aux N niveaux que comporte la zone de Brillouin ; n est la densité électronique.

Soit alors $\boldsymbol{r}_j$ les translations élémentaires du cristal. Les translations élémentaires du réseau réciproque sont définies par les équations :

$$\boldsymbol{p}_j\, \boldsymbol{r}_s = 2\pi\delta\, js. \qquad (3)$$

Par ailleurs, nous aurons les relations :

$$E_{k+p_j} = E_k \qquad (4)$$

$$g(q + p_j, k, u) = g(q, k + p_j, u)$$
$$= g(q, k, u + p_j) = g(q, k, u).$$

2. **Existence de deux sous-réseaux A et B et scission de la zone de Brillouin.** — Supposons que les ions que nous considérons, forment un réseau de Bravais et que leurs translations soient identiques aux translations du cristal. Nous pourrons subdiviser notre réseau en deux sous-réseaux A et B formés de plans parallèles. Remarquons que cette subdivision peut détruire ou non la symétrie du cristal ; ainsi un réseau cubique centré peut être facilement décomposé en deux sous-réseaux cubiques, mais il n'en est pas de même pour un réseau cubique à faces centrées. Quoi qu'il en soit, on peut toujours supposer que les translations $\boldsymbol{r}_1$ et $\boldsymbol{r}_2$ font toujours passer d'un atome A à un atome A, ou d'un atome B à un atome B, tandis que $\boldsymbol{r}_3$ fait passer d'un atome A à un atome B et réciproquement. Les translations élémentaires des sous-réseaux A ou B seront donc $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ et $2\boldsymbol{r}_3$ et les translations des sous-réseaux réciproques seront $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$ et $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}_3/2$.

Ces translations de l'espace des $\boldsymbol{k}$ conduisent à une zone de Brillouin réduite (DZ_1), intérieure à la zone de Brillouin initiale et de volume moitié. Le reste du volume occupé par la zone de Brillouin initiale forme une autre zone réduite (DZ_2). On passe d'un point d'une zone réduite au point correspondant de l'autre zone réduite par la translation $\boldsymbol{p}$ (à un multiple près des vecteurs $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$ et $\boldsymbol{p}_3$).

Pour fixer les idées, étudions un exemple simple, celui où les ions forment un réseau cubique centré, l'arête du cube ayant la longueur l (voir *fig.* 5).

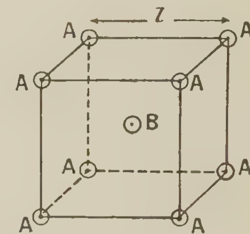


Fig. 5. — Réseau réel cubique centré décomposable en deux sous-réseaux cubiques simples A et B.

Le réseau réciproque est cubique à faces centrées (voir *fig.* 6), l'arête du cube vaut $2p$ ($lp = 2\pi$).

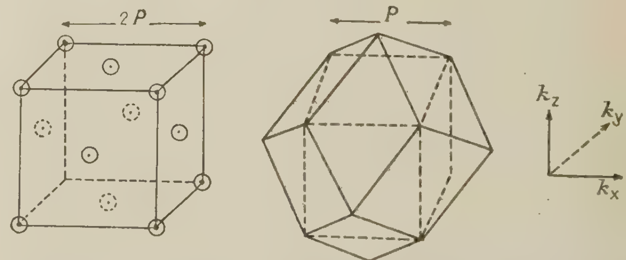


Fig. 6. — Réseau réciproque d'un réseau cubique centré. Zone de Brillouin et zone de Brillouin réduite (en pointillés).

La zone de Brillouin initiale est un dodécaèdre, et la zone de Brillouin réduite un cube d'arête p :

Finalement, pour p, nous pourrons prendre l'une des trois représentations équivalentes :

$$\boldsymbol{p} = (p, 0, 0) \quad \text{ou} \quad (0, p, 0) \quad \text{ou} \quad (0, 0, p).$$

Revenons alors au cas général et cherchons à interpréter cette scission de la zone de Brillouin initiale. Soit un vecteur $\boldsymbol{k}$ appartenant à la demi-zone réduite (DZ_1). A ce vecteur correspond une fonction de Bloch $\psi_k(\boldsymbol{r})$ que nous pouvons développer suivant les fonctions de Wannier $\psi_M(\boldsymbol{r})$ localisées sur les ions M du cristal :

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_M \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_M} \psi_M = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_A} \psi_A + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_B} \psi_B. \quad (5)$$

Supposons maintenant que l'origine des coordonnées coïncide avec un ion de type A. Nous pourrons écrire :

$$\psi_{k+p} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_A} \psi_A - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_B} \psi_B \quad (6)$$

d'où nous tirons

$$\begin{cases} \psi_k + \psi_{k+p} = \dfrac{2}{\sqrt{N}} \sum_A \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_A} \psi_A \\ \psi_k - \psi_{k+p} = \dfrac{2}{\sqrt{N}} \sum_B \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_B} \psi_B. \end{cases} \quad (7)$$

Par conséquent, la fonction $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_k + \psi_{k+p})$ est une onde de Bloch associée au sous-réseau A, et la fonction $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_k - \psi_{k+p})$ une onde de Bloch associée au sous-réseau B.

En théorie sur la superquantification, la fonction d'onde globale du système est un opérateur qui s'exprime sous la forme :

$$\psi = \sum C_n \psi_n$$

où les ψ_n représentent des fonctions d'onde à un électron, C_n^+ et C_n les opérateurs de création et d'annihilation relatifs à ces états. A toute transformation linéaire orthogonale effectuée sur les ψ_n correspond une transformation conjuguée sur les C_n.

Par conséquent, les opérateurs de création et d'annihilation des ondes de Bloch du sous-réseau A sont

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[C_k^+ + C_{k+p}^+] \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[C_k + C_{k+p}]$$

et ceux du sous-réseau B sont

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[C_k^+ - C_{k+p}^+] \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[C_k - C_{k+p}].$$

Ainsi se trouve précisée la relation de correspondance entre deux points de l'espace réciproque qui se déduisent l'un de l'autre par la translation $\boldsymbol{p}$.

3. **Transformation antiferromagnétique partielle.** — Introduisons alors une transformation qui fera passer de façon continue des ondes de Bloch initiales aux ondes de Bloch associées aux deux sous-réseaux A et B.

Soit $\boldsymbol{k}$ un vecteur de la zone de Brillouin réduite (DZ_1). Nous définirons de nouveaux opérateurs de création et d'annihilation $A_k^{+\varepsilon}$, A_k^{ε}, $B_k^{+\varepsilon}$ et B_k^{ε} (ε représente l'état de spin) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A_k^{+\varepsilon} &= (\cos \varphi_k^{\varepsilon}\, C_k^{+\varepsilon} + \sin \varphi_k^{\varepsilon}\, C_{k+p}^{+\varepsilon}) \\ B_k^{+\varepsilon} &= (-\sin \varphi_k^{\varepsilon}\, C_k^{+\varepsilon} + \cos \varphi_k^{\varepsilon}\, C_{k+p}^{+\varepsilon}). \end{aligned} \quad (8)$$

Les quantités conjuguées s'en déduisent immédiatement (φ_k^{ε} est réel). Les fonctions φ_k^{ε} sont des paramètres qui définissent le degré de ségrégation des électrons et qui seront déterminés ultérieurement par un calcul de variation.

Inversement, nous aurons :

$$\begin{aligned} C_k^{+\varepsilon} &= (\cos \varphi_k^{\varepsilon}\, A_k^{+\varepsilon} - \sin \varphi_k^{\varepsilon}\, B_k^{+\varepsilon}) \\ C_{k+p}^{+\varepsilon} &= (\sin \varphi_k^{\varepsilon}\, A_k^{+\varepsilon} + \cos \varphi_k^{\varepsilon}\, B_k^{+\varepsilon}). \end{aligned} \quad (9)$$

Nous supposons de plus que $\varphi_k^{\alpha} = \varphi_k$ et $\varphi_k^{\beta} = \pi/2 - \varphi_k$ avec la condition $0 < \varphi_k < \pi/4$.

L'hamiltonien étant exprimé en fonction des nouveaux opérateurs, nous pourrons choisir comme état de base

$$F_1 = \Pi\, A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} F_0 \quad \text{avec} \quad k \in (DZ_1) \quad (10)$$

F_0 représente la fonction d'onde du vide.

Il est facile de voir que, pour $\varphi_k = 0$, on retombe sur un état de base du type de Bloch, soit :

$$F_1 = \Pi\, C_k^{+\alpha} C_k^{\beta} F_0 \quad \text{avec} \quad k \in (DZ_1)$$

(c'est l'état fondamental en théorie de Bloch, si sur la surface de la zone réduite, l'énergie E_k est constante).

Par contre, si $\varphi_k = \pi/4$, la fonction d'onde représente un état complètement antiferromagnétique :

$$F_1 = \Pi[(C_k^{+\alpha} + C_{k+p}^{+\alpha})(-C_k^{+\beta} + C_{k+p}^{+\beta})/2]\, F_0 \quad \text{avec} \quad k \in (DZ_1).$$

Pour des valeurs de φ_k intermédiaires, la fonction correspond à une ségrégation partielle des électrons de spin α sur les ions A et des électrons de spin β sur les ions B.

En fait, il est assez difficile d'exprimer l'hamiltonien en fonction des nouveaux opérateurs, à partir des formules (9) ; car, pour les utiliser, il faut toujours savoir si un vecteur $\boldsymbol{k}$ appartient à (DZ_1) ou à (DZ_2). Toutefois, la difficulté peut être tournée.

Soit Φ_k une fonction définie dans toute la zone de Brillouin par les égalités suivantes :

$$\begin{cases} \Phi_k = \varphi_k & k \in (DZ_1) \\ \Phi_k = \dfrac{\pi}{2} - \varphi_{k+p} & k \in (DZ_2). \end{cases} \quad (11)$$

(Rappelons que φ_k n'est défini que pour $k \in (DZ_1)$).

Par ailleurs, introduisons les opérateurs $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$ et $\tilde{B}_k^{\varepsilon}$:

$$\tilde{B}_k^{+\varepsilon} = e^{i\lambda k}\, B_k^{+\varepsilon} \text{ pour tout vecteur } k \in (DZ_1) \qquad (12)$$

$\boldsymbol{\lambda}$ est choisi de telle façon que $\boldsymbol{\lambda p} = \pi$, et nous aurons donc $\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{r}_3$.

De plus, nous poserons par convention :

$$\tilde{B}_{k+p}^{+\varepsilon} = \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \quad \text{et, de même} \quad A_{k+p}^{+\varepsilon} = A_k^{+\varepsilon} \qquad (13)$$

pour tout vecteur $\boldsymbol{k}$, ainsi que les relations conjuguées.

Les définitions précédentes nous permettent alors d'écrire pour tout vecteur $\boldsymbol{k}$ appartenant à la zone de Brillouin initiale :

$$\begin{cases} C_k^{+\varepsilon} = \cos \Phi_k^\varepsilon\, A_k^{+\varepsilon} - \sin \Phi_k^\varepsilon\, e^{-i\lambda k}\, \tilde{B}^{+\varepsilon} \\ C_k^{\varepsilon} = \cos \Phi_k^\varepsilon\, A_k^{\varepsilon} - \sin \Phi_k^\varepsilon\, e^{i\lambda k}\, \tilde{B}_k^{\varepsilon}. \end{cases} \qquad (14)$$

Ces formules plus compactes et plus maniables sont équivalentes aux formules (9).

La fonction d'onde de l'état de base sera légèrement modifiée, et nous prendrons dans la suite :

$$F_1 = \Pi'\, A_k^{+\alpha}\, \tilde{B}_k^{+\beta}\, F_0. \qquad (15)$$

L'indice prime indique toujours que l'on opère sur les vecteurs d'onde de zone réduite. Par ailleurs, pour simplifier les notations si $\boldsymbol{k}$ appartient à la zone de Brillouin réduite (DZ_1), nous représenterons par $\boldsymbol{k}'$ le vecteur $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{p}$.

4. **Forme nouvelle de l'hamiltonien.** — L'hamiltonien s'exprime maintenant facilement en fonction des nouveaux opérateurs :

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum E_k\, C_k^{+\varepsilon} C_k^{\varepsilon} \\ &= \sum_k E_k \left[\cos^2 \Phi_k^\varepsilon\, A_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon + \sin^2 \Phi_k^\varepsilon\, \tilde{B}_k^{+\varepsilon} B_k^\varepsilon \right. \\ &\quad \left. - \sin \Phi_k^\varepsilon \cos \Phi_k^\varepsilon \left(e^{-i\lambda k}\, \tilde{B}_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon + e^{i\lambda k}\, A_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon\right)\right. \end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned} H_0 = \sum{}' [&(E_k \cos^2 \varphi_k^\varepsilon + E_{k'} \sin^2 \varphi_k^\varepsilon)\, A_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon \\ &+ (E_k \sin^2 \varphi_k^\varepsilon + E_{k'} \cos^2 \varphi_k^\varepsilon)\, \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon \\ &+ (E_{k'} - E_k) \sin \varphi_k \cos \varphi_k (e^{i\lambda k} A_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon + e^{-i\lambda k} \tilde{B}_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon)] \end{aligned} \qquad (16)$$

et nous aurons par ailleurs :

$$\begin{aligned} H_I = \frac{1}{2N} \sum g(q, k, u) \\ &[\cos \Phi_{k+q}^\varepsilon\, A_{k+q}^{+\varepsilon} - \sin \Phi_{k+q}^\varepsilon\, e^{-i\lambda(k+q)}\, \tilde{B}_{k+q}^{+\varepsilon}] \\ &[\cos \Phi_{u-q}^\eta\, A_{u-q}^{+\eta} - \sin \Phi_{u-q}^\eta\, e^{-i\lambda(u-q)}\, \tilde{B}_{u-q}^{+\eta}] \\ &[\cos \Phi_u^\eta\, A_u^\eta - \sin \Phi_u^\eta\, e^{i\lambda u}\, \tilde{B}_u^\eta] \\ &[\cos \Phi_k^\varepsilon\, A_k^\varepsilon - \sin \Phi_k^\varepsilon\, e^{i\lambda k}\, \tilde{B}_k^\varepsilon]. \end{aligned} \qquad (17)$$

5. **Approximations et remarques sur la forme du coefficient g(q, k, u) d'interaction.** — Jusqu'ici nous avons considéré que $g(q, k, u)$ est une fonction quelconque compatible avec les symétries du cristal. Pour raison de simplicité, nous supposerons maintenant qu'en fait $g(q, k, u) = g(q)$.

Cette hypothèse est valable pour les électrons libres pour lesquels $g(q) = \dfrac{4\pi}{q^2}\, e^2\, n$, elle est encore valable dans les cristaux pour de petites valeurs de q pour lesquelles $g(q) \simeq \dfrac{4\pi}{q^2}\, e^2\, n$.

Dans le calcul de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres aux fortes densités, on tient particulièrement compte de l'interaction à longue distance, le reste de l'interaction pouvant être calculé par une méthode de perturbation. Au contraire, la ségrégation partielle des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux fait appel principalement à l'interaction à courte distance. Il est donc aussi important de préciser la forme de $g(q, k, u)$ pour de grandes valeurs de q.

En fait, et par raison de simplicité, nous poserons encore, dans ce cas.

$$g(q, k, u) = g(q) \# g$$

où g est une valeur moyenne.

Cette simplification se justifie sur le plan théorique. En effet, comme nous l'avons montré, aux faibles densités, deux électrons peuvent difficilement se rencontrer sur le même ion, l'interaction correspondante constituant un facteur importaut. Soit alors h_I ce terme et I l'énergie qui correspond à la répulsion de deux électrons situés sur le même ion. Par ailleurs, soit $C_M^{+\varepsilon}$ et C_M^ε les opérateurs de création et d'annihilation associées aux fonctions de Wannier portées par les ions M du cristal.

$$\begin{aligned} h_I &= I \sum_M C_M^{+\alpha} C_M^\alpha C_M^{+\beta} C_M^\beta \\ &\quad - \frac{I}{2} \sum_M C_M^{+\varepsilon} C_M^{+\eta} C_M^\eta C_M^\varepsilon. \end{aligned}$$

Revenons maintenant aux fonctions de Bloch :

$$C_M^{+\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikr_M}\, C_k^{+\varepsilon} \quad \text{et} \quad C_M^\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr_M}\, C_k^\varepsilon.$$

Par conséquent, h_I prend la forme suivante :

$$h_I = \frac{I}{2N} \sum C_{k+q}^{+\varepsilon}\, C_{u-q}^{+\eta}\, C_u^\eta\, C_k^\varepsilon. \qquad (18)$$

Cette remarque justifie notre approximation et permet d'interpréter le coefficient g, puisque nous pourrons poser $g = I$.

Remarquons toutefois que, si l'on suppose g constant pour de grandes valeurs de q, on néglige délibérément l'énergie de couplage antiferromagnétique classique. En effet, soit h_J ce terme :

$$\begin{aligned} h_J = \frac{1}{4} \sum_{M \neq M'} J_{MM'} [&2 C_M^{+\alpha} C_M^\beta C_{M'}^{+\beta} C_{M'}^\alpha + 2 C_M^{+\beta} C_M^\alpha C_{M'}^{+\alpha} C_{M'}^\beta \\ &+ (C_M^{+\alpha} C_M^\alpha - C_M^\beta C_M^\beta)(C_{M'}^{+\alpha} C_{M'}^\alpha - C_{M'}^\beta C_{M'}^\beta)]. \end{aligned}$$

Il est alors facile de voir que ce terme conduit à des valeurs de $g(q, k, u)$ qui sont nulles en valeur moyenne.

6. Hamiltonien diagonal et énergie de l'état de base. Détermination des paramètres Φ_k. — Étudions d'abord la partie diagonale de l'hamiltonien que nous exprimerons simplement en fonction des opérateurs $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$ et $\tilde{B}_k^{\varepsilon}$ d'une part et $A_k^{+\varepsilon}$ et A_k^{ε} d'autre part.

Avec ces notations, nous aurons :

$$H_{0D} = \Sigma'(E_k \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon})\, A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + (E_k \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon})\, \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}. \quad (19)$$

L'énergie diagonale d'interaction comprend deux termes : H_{ICD} (énergie coulombienne diagonale) et H_{IED} (énergie d'échange diagonale).

L'hamiltonien H_{ICD} correspond à $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{p}$ (formule (17))

$$H_{ICD} = \frac{g(p)}{2N} \Sigma \sin \Phi_k^{\varepsilon} \cos \Phi_k^{\varepsilon} (A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{B}_k^{+\varepsilon} B_k^{\varepsilon}) \sin \Phi_k^{\eta} \cos \Phi_k^{\eta} (A_k^{+\eta} A_k^{\eta} - \tilde{B}_k^{+\eta} \tilde{B}_k^{\eta}).$$

L'hamiltonien H_{IED} correspond

à $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{u}$ $(H_{IED'})$

ou $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{u} + \boldsymbol{p}$ $(H_{IED''})$

$$H_{IED'} = -\frac{1}{2N} \Sigma\, g(u - k) \left[\cos^2 \Phi_k^{\varepsilon} A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + \sin^2 \Phi_k^{\varepsilon} \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}\right] \left[\cos^2 \Phi_u^{\varepsilon} A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} + \sin^2 \Phi_u^{\varepsilon} \tilde{B}_u^{+\varepsilon} \tilde{B}_u^{\varepsilon}\right]$$

$$H_{IED''} = -\frac{1}{2N} \Sigma\, g(u - k + p) \sin \Phi_k^{\varepsilon} \cos \Phi_k^{\varepsilon} [A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}] \sin \Phi_u^{\varepsilon} \cos \Phi_u^{\varepsilon} [A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} - \tilde{B}_u^{+\varepsilon} \tilde{B}_u^{\varepsilon}]. \quad (20)$$

Nous pouvons grouper les résultats ([4]) et simplifier en remplaçant $g(u - k)$ et $g(u - k + p)$ par g :

$$H_D = \sum_k{}' (E_k \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon})\, A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + (E_k \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon})\, \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}$$
$$+ \frac{g(p)}{2N} \Sigma' \sin 2\varphi_k [A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}] \sin 2\varphi_u (A_u^{+\eta} A_u^{\eta} - \tilde{B}_u^{+\eta} \tilde{B}_u^{\eta}]$$
$$- \frac{g}{2N} \Sigma' [A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + \tilde{B}_k^{+\varepsilon} B_k^{\varepsilon}] [A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} + \tilde{B}_u^{+\varepsilon} B_u^{\varepsilon}]$$
$$- \frac{g}{2N} \Sigma' \sin 2\varphi_k [A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}] \sin 2\varphi_u [A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} - \tilde{B}_u^{+\varepsilon} B_u^{\varepsilon}]. \quad (21)$$

Calculons alors l'énergie W_0 de l'état de base :

$$F_1 = \Pi' A_k^{+\alpha} \tilde{B}_k^{+\beta} F_0$$

soit :

$$W_0 = 2 \Sigma' [E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k] - \frac{g}{4} - \frac{g}{N} \Sigma' \sin 2\varphi_k \sin 2\varphi_u.$$

([4]) Remarquons que, dans la formule suivante, on peut remplacer $\tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}$ par $B_k^{+\varepsilon} B_k^{\varepsilon}$; l'introduction des opérateurs $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$ et $\tilde{B}_k^{\varepsilon}$ n'est vraiment utile que dans la suite des calculs.

Si l'on néglige l'hamiltonien non diagonal, les fonctions φ_k doivent être choisies de façon à minimiser l'énergie de base : $\dfrac{\partial W_0}{\partial \varphi_k} = 0$

$$(E_{k'} - E_k) \sin 2\varphi_k - \frac{2g}{N} \cos 2\varphi_k \Sigma' \sin 2\varphi_u = 0.$$

Nous introduisons alors les notations suivantes :

$$e_k = E_{k'} - E_k \quad U_k = \frac{E_{k'} + E_k}{2} \quad e_0 = \frac{2g}{N} \Sigma' \sin 2\varphi_k \quad (22)$$

d'où l'on tire immédiatement :

$$\operatorname{tg} 2\varphi_k = e_0/e_k \qquad \sin 2\varphi_k = e_0/\sqrt{e_0^2 + \epsilon_k^2}. \quad (23)$$

Par ailleurs, l'énergie e_0 est solution de l'équation

$$\frac{2g}{N} \sum_k{}' \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0^2 + \epsilon_k^2}} = 1. \quad (24)$$

Cette équation admet toujours une racine en e_0 quel que soit g, car le premier membre est une fonction décroissante de e_0 et tend vers l'infini de façon logarithmique si e_0 tend vers zéro. En effet, les points de la surface de la demi-zone de Brillouin se correspondent deux à deux par la translation $\boldsymbol{p}$; si donc l'extrémité du vecteur $\boldsymbol{k}$ tend vers la surface de la zone de Brillouin, e_k tend vers zéro.

Cette remarque n'implique pourtant pas que l'état que l'on détermine ainsi, représente le véritable état de base du système (ce qui serait absurde dans le cas des métaux). Ceci provient en particulier du fait que nous avons négligé l'énergie de corrélation. Nous supposerons toutefois que dans certaines conditions que nous préciserons plus loin (valeurs importantes de e_0), l'énergie de corrélation est faible, et que notre résultat est valable en première approximation. Si donc un état antiferromagnétique possède l'énergie minimum, il doit être voisin de celui que nous calculons.

Par ailleurs, la fonction Φ_k aura l'allure représentée sur la figure 7.

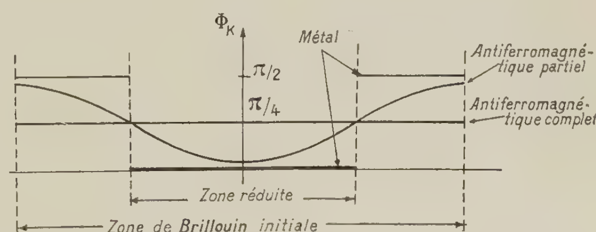


FIG. 7. — Variation de Φ_k : Modèle à une dimension.

Le calcul exact de e_0 est en général difficile, mais nous pouvons l'évaluer approximativement de façon simple. Soit $N(e)$ le nombre de niveaux de la zone réduite, tels que $e_k < e$. Remplaçons la somme par une intégrale dans l'équation (25)

L'énergie de coupure e_c peut être estimée par la condition $N'(0)\, e_c = N/2$, ce qui donne :

$$\frac{2g}{N} N'(0) \int_0^{e_c} \frac{\mathrm{d}e}{\sqrt{e_0^2 + e^2}} = 1$$

ou encore

$$e_0 = e_c/\mathrm{sh}\left(\frac{e_c}{g}\right) \quad \text{avec} \quad e_c = \frac{N}{2N'(0)}. \tag{25}$$

7. Hamiltonien diagonal. Excitations. — L'hamiltonien étant supposé diagonal et la fonction de base s'écrivant $F_1 = \Pi'_k A_k^{+\alpha} \tilde{B}_k^{+\beta} F_0$, les excitations possibles auront la forme suivante :

$$\text{création} \quad \begin{vmatrix} \tilde{B}_k^{+\alpha} A_u^{\alpha} & A_u^{+\alpha} \tilde{B}_k^{\alpha} \\ A_k^{+\beta} B_u^{\beta} & \tilde{B}_u^{+\beta} A_k^{\beta} \\ \tilde{B}_k^{+\alpha} \tilde{B}_u^{\beta} & \tilde{B}_u^{+\beta} \tilde{B}_k^{\alpha} \\ A_k^{+\beta} A_u^{\alpha} & A_u^{+\alpha} A_k^{\beta} \end{vmatrix} \quad \begin{matrix}\text{Annihilation} \\ \text{(opérateurs conjugués).}\end{matrix} \tag{26}$$

Les autres types d'excitations sont négligés et ne prennent de sens que si l'on étudie des états déjà excités.

Soit alors un état excité :

$$\Phi_e = S_{uk}^{+} \Phi$$

où l'opérateur S_{uk}^{+} représente l'un des opérateurs de création énuméré ci-dessus, et soit

$$W_e - W_0 = \Delta W :$$

$$\begin{aligned} \Delta W = {} & (E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k) \\ & - (E_u \cos^2 \varphi_u + E_{u'} \sin^2 \varphi_u) \\ & + \frac{g}{N} (\sin 2\varphi_k + \sin 2\varphi_u) \textstyle\sum' \sin 2\varphi_l. \end{aligned}$$

Remarquons que seules l'énergie de Bloch et l'énergie d'échange apportent une contribution à ΔW.

Posons alors :

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon_k &= [E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k] - \frac{e_0}{2} \sin 2\varphi_k \\ \varepsilon'_k &= [E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k] + \frac{e_0}{2} \sin 2\varphi_k \end{aligned} \right. \tag{27}$$

$$\Delta W = \varepsilon'_k - \varepsilon_u.$$

Tout se passe donc comme si, par suite de l'interaction coulombienne, les énergies de Bloch E_k et $E_{k'}$ étaient remplacées par ε_k et $\varepsilon_{k'}$.

Au voisinage de la surface de la demi-zone réduite, $\varphi_k = \pi/4$ et, par conséquent,

$$E_k = E_{k'} = E_{Bk}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon_{Bk} &= E_{Bk} - \frac{e_0}{2} \\ \varepsilon'_{Bk} &= E_{Bk} + \frac{e_0}{2}. \end{aligned} \right.$$

Soit alors une excitation S_{uk}^{+} telle que les extrémités de $\boldsymbol{u}$ et de $\boldsymbol{k}$ appartiennent à la surface de la zone de Brillouin réduite :

$$\Delta W = \varepsilon'_{Bk} - \varepsilon_{Bu} = E_{Bk} - E_{Bu} + e_0.$$

Notre modèle ne peut, de toutes façons, représenter un isolant que si F_1 représente vraiment l'état de base. Il faut donc que, pour toutes les valeurs de $\boldsymbol{u}$ et de $\boldsymbol{k}$, $E_{Bk} - E_{Bu} + e_0 > 0$.

Cette condition implique que e_0 ne soit pas trop petit devant l'énergie de Bloch ; elle est schématisée sur la figure 8.

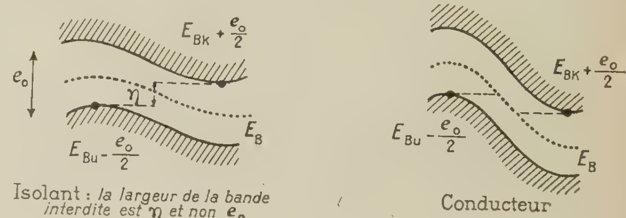


FIG. 8.

Remarquons par ailleurs que, si φ_k obéit aux conditions (23), on peut mettre ε_k et $\varepsilon_{k'}$, sous une forme simple :

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon_k &= U_k - \frac{e_0}{2 \sin 2\varphi_k} = U_k - \frac{1}{2}\sqrt{e_0^2 + e_k^2} \\ \varepsilon'_k &= U_k + \frac{e_0}{2 \sin 2\varphi_k} = U_k + \frac{1}{2}\sqrt{e_0^2 + e_k^2}. \end{aligned} \right. \tag{28}$$

IV. VARIATION DE LA BANDE INTERDITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

1. Statistique et calcul des paramètres $\boldsymbol{\varphi_k(T)}$. — La partie diagonale de l'hamiltonien, donnée par l'équation (21) est seule considérée.

Si la température croît, la séparation des électrons sur deux sous-réseaux va aussi varier, et par conséquent, les fonctions φ_k dépendent de la température.

L'état d'équilibre à une température donnée sera obtenu en minimisant l'énergie libre :

$$F = W - TS.$$

Soit alors f_k la probabilité pour que les états A_k^{α} et $\tilde{B}_{\beta}^{k}$ soient occupés et g_k la probabilité pour que A_k^{β} et $\tilde{B}_k^{\alpha}$ soient occupés. Ces fonctions satisfont à la condition :

$$2 \textstyle\sum' (f_k + g_k) = N. \tag{29}$$

Par ailleurs, l'entropie du système s'exprime facilement en fonction de ces coefficients :

$$\begin{aligned} S = {} & -2K \textstyle\sum' [f_k \operatorname{Log} f_k + (1 - f_k) \\ & \operatorname{Log} (1 - f_k) + g_k \operatorname{Log} g_k + (1 - g_k) \operatorname{Log} (1 - g_k)]. \end{aligned} \tag{30}$$

D'autre part, l'énergie du système s'écrit :

$$\begin{aligned} W = {} & 2 \sum_k{}' [f_k(E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k) \\ & + g_k(E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k)] - 2g \\ & + \frac{g}{N} \textstyle\sum' \sin 2\varphi_k [f_k - g_k] \sin 2\varphi_u [f_u - g_u]. \end{aligned} \tag{31}$$

Posons maintenant

$$e_0 = \frac{2g}{N} \textstyle\sum' \sin 2\varphi_k (f_k - g_k) \tag{32}$$

La minimisation de l'énergie libre donne alors toujours la condition :

$$\operatorname{tg} 2\varphi_k = e_0/e_k. \tag{33}$$

L'énergie e_0 représente encore approximativement la largeur de la bande interdite, et nous poserons, comme précédemment :

$$\begin{cases} \varepsilon'_k = (E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k) + \dfrac{e_0}{2} \sin 2\varphi_k \\ \quad = U_k + \dfrac{e_0}{2 \sin 2\varphi_k} = U_k + \dfrac{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}}{2} \\ \varepsilon_k = (E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k) - \dfrac{e_0}{2} \sin 2\varphi_k \\ \quad = U_k - \dfrac{e_0}{2 \sin 2\varphi_k} = U_k - \dfrac{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}}{2}. \end{cases} \tag{34}$$

Les probabilités f_k et g_k sont déterminées par les égalités :

$$f_k = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_k - \lambda)/KT}} \qquad g_k = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon'_k - \lambda)/KT}}. \tag{35}$$

Le niveau de Fermi λ et l'énergie d'activation e_0 sont solutions des équations couplées :

$$\begin{cases} \dfrac{2}{N} \Sigma'(f_k + g_k) = 1 \\ \dfrac{2g}{N} \Sigma' \dfrac{1}{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}} (f_k - g_k) = 1. \end{cases} \tag{36}$$

Du point de vue statistique, tout se passe comme si les énergies des anciens états remplacées par $\varepsilon_{k'}$ et ε_k. Mais ces niveaux d'énergie sont maintenant fonctions de la température, de même que l'énergie d'activation e_0. La fonction $e_0(T)$ ne varie d'ailleurs de façon importante que si la température est suffisante pour permettre à un nombre notable d'électrons d'être excités à travers la bande interdite.

2. **Étude approximative des variations de l'énergie d'excitation e°(T).** — Supposons maintenant pour simplifier que

$$\frac{E_k + E_{k'}}{2} = U_k = U$$

U étant une constante.

Cette hypothèse traduit la symétrie de la bande du côté des hautes et des basses énergies : elle est à peu près réalisée dans le cas des bandes étroites.

Dans ce cas, on voit immédiatement que la première équation (36) donne comme niveau de Fermi $\lambda = U$; de la deuxième équation, on tire alors : $(\beta = 1/KT)$

$$\frac{2g}{N} \Sigma' \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\beta}{2}\sqrt{e_0^2 + e_k^2}\right)}{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}} = 1. \tag{37}$$

Cette équation donne implicitement les variations de $e_0(T)$.

Comme au paragraphe III 6, nous pourrons définir une énergie de coupure e_c qui représente approximativement la largeur de la bande de Bloch initiale et remplacer la somme par une intégrale :

$$\int_0^{e_c} \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\beta}{2}\sqrt{e^2 + e_0^2}\right)}{\sqrt{e^2 + e_0^2}} = \frac{e_c}{g}. \tag{38}$$

Cette équation est de la forme

$$L\left(\beta e_0, \frac{e_c}{e_0}\right) = \frac{e_c}{g}$$

où $L(x, y)$ est une fonction universelle déjà rencontrée par Bardeen, Cooper et Schrieffer dans leur théorie de la superconductivité (25).

Au-dessus de la température critique $e_0(T) = 0$, on retombe sur l'état métallique.

V. AUTRE FORMULATION DE LA THÉORIE PAIRES ÉLECTRON-TROU.

Les calculs précédents présentent une analogie formelle avec les théories de la superconductivité développées par Bardeen, Cooper et Schrieffer [25] et Bogolioubov [26] (ainsi, $\cos \varphi_k$ et $\sin \varphi_k$ dans notre théorie correspondent aux symboles $h_k^{1/2}$ et $(1 - h_k)^{1/2}$ de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer et aux symboles u_k et v_k de la théorie de Bogolioubov).

Or, d'après ces théories de la superconductivité, l'état fondamental superconducteur peut être construit à partir de l'état de Bloch

$$F_B = \Pi_k C_k^{+\beta} C_k^{+\alpha} F_0$$

en excitant et en absorbant un certain nombre de paires d'électrons de spins antiparallèles et de vecteurs d'onde opposés. L'énergie d'excitation provient du couplage entre ces paires.

Nous allons préciser l'analogie en montrant que notre théorie peut aussi être formulée à partir du concept de paires. En effet, soit $k \, \varepsilon (DZ_1)$

$$A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} = [\cos \varphi_k C_k^{+\alpha} + \sin \varphi_k C_{k'}^{+\alpha}] \\ [-\cos \varphi_k C_k^{+\beta} + \sin \varphi_k C_{k'}^{+\beta}].$$

Appliquons cet opérateur à la fonction d'onde du vide :

$$A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} \Phi_0 \\ = [\cos^2 \varphi_k + \sin \varphi_k \cos \varphi_k (C_{k'}^{+\alpha} C_k^{\alpha} - C_{k'}^{+\beta} C_k^{\beta}] \\ - \sin^2 \varphi_k C_{k'}^{+\alpha} C_k^{\alpha} C_{k'}^{+\beta} C_k^{\beta}] \times C_k^{+\beta} C_k^{+\alpha} F_0.$$

Posons alors :

$$\begin{cases} b_k^+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (C_{k'}^{+\alpha} C_k^{\alpha} - C_{k'}^{+\beta} C_k^{\beta}) \\ b_k = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (C_k^{+\alpha} C_{k'}^{\alpha} - C_k^{+\beta} C_{k'}^{\beta}). \end{cases} \tag{39}$$

$$A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} F_0 \\ = [\cos^2 \varphi_k + \sqrt{2} \sin \varphi_k \cos \varphi_k b_k^+ + \sin^2 \varphi_k b_k^{+2}] \\ C_k^{+\beta} C_k^{+\alpha} F_0.$$

De façon plus générale, il est facile de voir que l'on peut écrire :

$$F = \Pi'_k[\cos^2 \varphi_k + \sqrt{2} \sin \varphi_k \cos \varphi_k \, b_k^+ + \sin^2 \varphi_k \, b_k^{+2}] F_B. \quad (40)$$

Les opérateurs b_k^+ et b_k sont les opérateurs de création et d'annihilation de paires électron-trou, les spins de l'électron et du trou étant parallèles (seule la composante σ_z du spin est conservée). Cette propriété est immédiate si l'on observe que les opérateurs $C_k^{+\varepsilon}$ se transforment comme des spineurs et les opérateurs C_k^{ε} comme les spineurs conjugués pour toutes les rotations de l'espace des spins (voir, par exemple, Van der Waerden [27]).

Les termes d'interaction intéressants sont ceux qui correspondent à l'absorption ou à la création de deux paires ou encore à la diffusion d'une paire. Or il ne peut y avoir recombinaison directe puisque l'électron et le trou ont même spin, les seuls processus permis sont du type d'échange et sont attractifs (alors que les processus directs sont

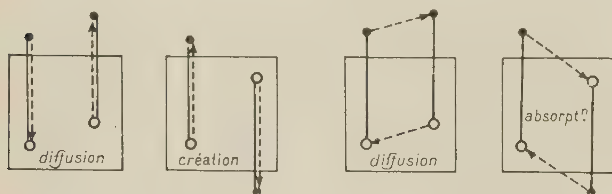


Fig. 9. — Création, absorption ou diffusion de paires.

répulsifs). L'apparition d'une énergie d'activation est donc liée au couplage des différentes paires, comme en théorie de la supraconductivité.

VI. ÉTAT ANTIFERROMAGNÉTIQUE. ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ.

1. **Généralités.** — Le parallèle que nous avons tracé dans les paragraphes précédents entre notre théorie et la théorie de la supraconductivité, peut faire naître la question suivante : pourquoi notre modèle doit-il être associé à un état isolant et non à un état supraconducteur ?

La raison est simple. Dans l'état supraconducteur, à chaque paire d'électrons sont associés deux points de la zone de Brillouin symétriques par rapport au point 0. Ce point 0 dans l'état de base est le centre de la zone de Brillouin.

Appliquons alors un opérateur T_q qui transforme tous les vecteurs d'onde $\boldsymbol{k}$ en vecteurs $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}$. Tout se passe comme si le point 0 était déplacé du vecteur $\boldsymbol{q}$ et le couplage entre les paires ne varie pas, seule varie l'énergie de Bloch et cette énergie peut être fournie au supraconducteur par des champs extérieurs.

Au contraire, si nous appliquons le même opérateur T_q à l'état de base de notre modèle, nous excitons un grand nombre d'électrons tous ceux dont les vecteurs d'onde ont leur extrémité au voisinage de la frontière de la zone de Brillouin réduite. Ceci implique une forte augmentation de l'énergie : l'état de base est donc isolant. Néanmoins, quelques électrons peuvent passer dans la demi-bande supérieure par effet Zener. C'est ce processus que nous allons étudier. Nous supposerons l'échantillon en équilibre à la température T.

2. **Hamiltonien du champ extérieur.** — Bornons-nous alors à considérer le cas où l'échantillon est soumis à un champ uniforme $\boldsymbol{h}$, et soit e la charge de l'électron.

Nous poserons :

$$V_e(\boldsymbol{r}) = - e \boldsymbol{hr}. \quad (41)$$

L'hamiltonien H_e prend alors la forme suivante :

$$H_e = - i \sum_{\varepsilon,k} \int d^3 q \, e \boldsymbol{h} \quad \delta(\boldsymbol{q}) \, C_{k+p}^{+\varepsilon} C_k^{\varepsilon} \quad (42)$$

Il s'exprime facilement en fonction des nouveaux opérateurs $A_k^{+\varepsilon}$, A_k^{ε} et $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$, $\tilde{B}_k^{\varepsilon}$.

3. **Mouvement d'un paquet d'onde.** — Plaçons-nous en représentation d'Heisenberg et étudions les variations d'un opérateur $\omega(t)$ constant (en représentation de Schrödinger) et susceptible d'être développé sous la forme :

$$\omega^+(t) = \sum_u{}' [f(u, t) \, A_u^+ + g(u, t) \, \tilde{B}_u^{\alpha}]. \quad (43)$$

Naturellement le remplacement du spin α par le spin β conduirait à des résultats similaires.

L'opérateur $\omega(t)$ obéit à l'équation classique :

$$- i\hbar \frac{d\omega^+(t)}{dt} = [H_D + H_e), \; \omega^+(t)]. \quad (44)$$

A l'instant initial, nous supposons le système en équilibre à la température T.

Les commutateurs sont alors faciles à calculer

$$[H_D, \; \omega^+(t)] \# \sum [\varepsilon_u f(u, t) \, A_u^{+\alpha} + \varepsilon_{u'} \, g(u, t) \, \tilde{B}_u^{+\alpha}].$$

ε_u et $\varepsilon_{u'}$ sont fonctions de la température, de même que les Φ_u

$$\begin{aligned}[H_e, \; \omega^+(t)] = &- i \sum{}' \int d^3 q \, e \, \boldsymbol{h} \nabla \delta(\boldsymbol{q}) \\ &\times \Big\{ A_{u+q}^{+\alpha} [\cos (\Phi_{u+q} - \Phi_u) \, f(u, t) \\ &+ e^{i\lambda u} \sin (\Phi_{u+q} - \Phi_u) \, g(u, t)] \\ &+ \tilde{B}_{u+q}^{+\alpha} [e^{-i\lambda(u+q)} \sin (\Phi_{u+q} - \Phi_u) \, f(u, t) \\ &- e^{-i\lambda u} \cos (\Phi_{u+q} - \Phi_u) \, g(u, t)] \Big\}.\end{aligned}$$

Le report de ces commutateurs dans l'équation conduit aux équations couplées suivantes (on pose pour simplifier : $\boldsymbol{\rho} = e \, \boldsymbol{h}/\hbar$).

$$\left|\begin{aligned} &f'_t(u, t) - \boldsymbol{\rho} \nabla_u f(u, t) = i\hbar^{-1} \varepsilon_u f(u, t) - e^{i\lambda u} g(u, t) \, \boldsymbol{\rho} \nabla_u \Phi_u \\ &g'_t(u, t) - \boldsymbol{\rho} \nabla_u \, g(u, t) = i[\hbar^{-1} \varepsilon'_u + \boldsymbol{\lambda\rho}] \, g(u, t) \\ &\qquad + e^{-i\lambda u} f(u, t) \, \boldsymbol{\rho} \nabla_u \Phi_u.\end{aligned}\right.$$

Posons alors $f(\boldsymbol{u}, t) = F(\boldsymbol{u} + \boldsymbol{\rho}\, t) = F(\boldsymbol{k}, t)$ avec $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{u} - \boldsymbol{\rho}\, t$.

Nous sommes ramenés au système d'équations suivant :

$$\omega^+(t) = \sum_k{}' [F(k, t)\, A^{+\alpha}_{k-\rho t} + G(k, t)\, \tilde{B}^{+\alpha}_{k-\rho t}]$$

$$\left| \begin{aligned} F'_t(k, t) &= i\hbar^{-1}\, \varepsilon_{k-\rho t} - e^{i\lambda(\mathbf{k}-\rho t)}\, G(k, t)\, \boldsymbol{\rho}\nabla_k\, \Phi_{k-\rho t} \\ G'_t(k, t) &= i[\hbar^{-1}\, \varepsilon'_{k-\rho t} + \boldsymbol{\lambda\rho}]\, G(k, t) \\ &\quad + e^{-i\lambda(\mathbf{k}-\rho t)}\, F(k, t)\, \boldsymbol{\rho}\nabla_k\, \Phi_{k-\rho t}. \end{aligned} \right. \qquad (45)$$

Ces équations nous montrent bien que, si $\boldsymbol{k}$ est un vecteur attaché à un électron ($\boldsymbol{k}$ appartenant à la zone réduite), ses variations sont données par l'équation

$$\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\rho} = \frac{e\,\boldsymbol{h}}{\hbar} \quad \text{avec} \quad \boldsymbol{k} + \boldsymbol{p} \simeq \boldsymbol{k}.$$

Désormais, nous pourrons nous intéresser aux ondes de vecteur $\boldsymbol{k}$ prises séparément, sans avoir à considérer tout un paquet d'ondes. Nous aurons :

$$\omega^+_k(t) = F(k, t)\, A^{+\alpha}_{k-\rho t} + G(k, t)\, \tilde{B}^{+\alpha}_{k-\rho t} \qquad (46)$$

où $F(k, t)$ et $G(k, t)$ obéissent encore aux équations (45), mais dans ces fonctions $\boldsymbol{k}$ ne représente plus qu'un indice.

Soit maintenant $n_k(t)$ la fraction des électrons excités dans l'état $\tilde{B}^\alpha_k$ à l'instant t. $n_k(t)$ représente donc la valeur moyenne de l'opérateur $\tilde{B}^{+\alpha}_k(t)\, \tilde{B}^\alpha_k(t)$.

Soit alors $\omega^+(t) = \tilde{B}^{+\alpha}_k(t)$; nous aurons, dans ce cas, comme conditions initiales :

$$F(k, 0) = 0 \qquad G(k, 0) = 1. \qquad (47)$$

Supposons qu'à l'instant initial où nous appliquons le champ électrique, l'état A^α_k soit occupé et l'état B^α_k soit vide. Nous cherchons alors la probabilité de passage de l'électron dans l'état excité :

$$n_k(t) = F^+(k, t)\, F(k, t). \qquad (48)$$

Si l'état du système est isolant, $n_k(t)$ doit être très petit pour $0 < t < \tau$, où τ est le temps de relaxation moyen des électrons.

Posons alors :

$$F(k, t) = C(k, t) \exp\left(i \int_0^t \hbar^{-1}\, \varepsilon_{k-\rho\theta}\, \mathrm{d}\theta\right). \qquad (49)$$

De la première équation (44), nous tirons :

$$C'_t(k, t) = - e^{i\lambda(\mathbf{k}-\rho t)}\, G(k, t)\, \boldsymbol{\rho}\nabla_k\, \Phi_{k-\rho t} \exp\left[- i \int_0 \hbar^{-1}\, \varepsilon_{k-\rho\theta}\, \mathrm{d}\theta\right].$$

Mais, par ailleurs, puisque l'on doit avoir $F(k, t) \ll G(k, t)$, ce que nous vérifierons *a posteriori*, nous pouvons résoudre approximativement la deuxième équation (44), en négligeant $F(k, t)$ devant $G(k, t)$:

$$G(k, t) \# \exp\left[i \int_0^t [\hbar^{-1}\, \varepsilon'_{k-\rho\theta} + \boldsymbol{\lambda\rho}]\, \mathrm{d}\theta\right] \qquad (50)$$

d'où finalement :

$$C'_t(k, t) = - e^{i\lambda\mathbf{k}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \Phi_{\mathbf{k}-\rho t} \exp\left[i \int_0^t \hbar^{-1} (\varepsilon'_{k-\rho\theta} - \varepsilon_{k-\rho\theta})\, \mathrm{d}\theta\right]. \qquad (51)$$

Comme $\varepsilon'_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} > e_0$, la phase de l'exponentielle varie rapidement avec t, tandis que le coefficient ne varie que lentement.

La fraction d'électrons excités au bout du temps t

$$n_k(t) = C^+(k, t)\, C(k, t) \qquad (52)$$

est donc une fonction très rapidement décroissante de l'énergie d'activation $e_0(T)$. Remarquons d'ailleurs qu'elle est rigoureusement nulle pour un état antiferromagnétique complet puisqu'alors $\Phi_{\mathbf{k}} = \pi/4$ quel que soit $\boldsymbol{k}$.

L'intégration de l'équation (60) est difficile et ne peut être résolue que dans des cas particuliers. Nous allons alors traiter le cas simple où la bande interdite est étroite ($e_0 \ll e_c$) et le temps de relaxation des électrons assez long ($e_0\, \tau \gg \hbar$).

4. **Calcul de la fraction $\mathbf{n}_k(\mathbf{t})$ d'électrons excités quand la bande interdite est étroite.** — Quand l'énergie d'activation est faible par rapport à la largeur de la bande de Bloch initiale, la fonction Φ_k varie rapidement à la frontière de la zone de Brillouin. Nous supposerons de plus que $(e|\boldsymbol{h}|\, \tau\hbar^{-1})$ qui représente la variation moyenne du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ entre deux chocs, est grand par rapport à l'intervalle moyen de variation de la fonction Φ_k.

Soit alors $t_1, t_2, \ldots t_n$ les valeurs de t pour lesquelles les extrémités du vecteur $k - t$ sont situés à la frontière de la zone réduite, les vecteurs d'onde correspondants étant $\boldsymbol{u}_n = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{\rho}\, t_n$.

Nous pouvons alors écrire $C'_t(k, t)$ sous la forme approchée suivante :

$$C'_t(k, t) = - e^{-i\lambda\mathbf{k}} \sum_n e^{i\theta_n}\, l_n(t - t_n) \qquad (53)$$

à condition de poser :

$$\theta_n = \int_0^{t_n} \hbar^{-1} [\varepsilon'_{k-\rho\theta} - \varepsilon_{k-\rho\theta}]\, \mathrm{d}\theta$$

et de définir les fonctions $l_n(t - t_n)$ par les égalités suivantes :

$$l_n(t - t_n) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \Phi_{u_n - \rho(t-t_n)} \exp\left[i \int_{t_n}^t \hbar^{-1} (\varepsilon'_{k-\rho\theta} - \varepsilon_{k-\rho\theta})\, \mathrm{d}\theta\right] \quad \text{pour } |t - t_n| < P/2\rho$$

$$l_n(t - t_n) = 0 \quad \text{pour } |t - t_n| > P/2\rho. \qquad (54)$$

Soit alors

$$L_n = \int_{-\infty}^{+\infty} l_n(t - t_n).$$

Nous pouvons maintenant intégrer approximativement l'équation (52) :

$$C(k, t) = - e^{-i\lambda k} \sum_{t_n<t} e^{i\theta_n} L_n.$$

Or, $\theta \gg 1$, par conséquent, en valeur moyenne :

$$e^{i(\theta_n - \theta_{n'})} \simeq \delta nn'$$

Finalement, on obtient ainsi une valeur approchée de $n_k(t)$, soit :

$$n_k(t) = \sum_{t_n<t} L_n^+ L_n.$$

Pour simplifier, nous pouvons nous borner à étudier le cas où le vecteur k est dirigé suivant l'une des directions du vecteur $\boldsymbol{p}$; alors, $\boldsymbol{u}_n = \boldsymbol{u}$ et $L_n = L$.

Si $\nu_k(t)$ est la valeur moyenne du nombre de frontières de la zone réduite traversées par le vecteur $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{\rho}\theta$ quand θ varie de zéro à t, il s'ensuit que

$$n_k(t) = \nu_k(t) \, |L|^2. \tag{55}$$

Il est maintenant facile d'évaluer L.

Au voisinage de la frontière de la zone Brillouin réduite, nous pouvons développer la fonction e_k :

$$e_{k-\rho t} \simeq - \omega\rho \, t \qquad (\omega = \text{constante})$$

Le calcul de L est immédiat.

$$L = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2(1-x^2)} \exp\left\{ i \frac{\hbar^{-1} e_0^2}{\omega\rho} [x\sqrt{1+x^2} + \operatorname{Arg\,sh} x] \right\}$$

le champ électrique appliqué à l'échantillon étant supposé faible

$$(\hbar^{-1} e_0^2 / \omega\rho) \ll 1,$$

Quand cette condition est réalisée, l'intégrale L peut être calculée approximativement on obtient :

$$L = \frac{\pi}{3} \exp\left[- \pi \hbar^{-1} e_0^2 / 2\omega\rho\right]$$

Par conséquent, la probabilité pour qu'un électron occupant l'état A_k^α à l'instant initial soit posé dans l'état B_k^α au bout du temps t vaut :

$$n_k(t) = (\pi^2/9) \, \nu_k(t) \exp\left[\pi \hbar^{-1} e_0^2 / 2\omega\rho\right]. \tag{56}$$

Cette quantité très petite et décroît très rapidement avec e_0. Cette propriétés montre bien que le système est isolant.

Manuscrit reçu le 27 février 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Wilson (A. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **133**, 450.
[2] Gell-Mann (M.) et Brueckner (K. A.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 364.
[3] Voir en particulier : Bohm (D.) et Pines (D.), (III), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 609.
[4] Sawada (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 369. Sawada (K.), Brueckner (K. A.), Fukuda (N.) et Brout (R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 507.
[5] Mott (N. F.), *Suppl. Nuovo Cimento*, 1957, **7**, 318.
Les références des articles antérieurs de Mott se trouvent dans cette publication.
[6] Fritzsche (H.) et Lark Horowitz (K.), *Physica*, 1954, **20**, 834. Fritzsche (H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 406.
[7] Rollin (B. V.) et Petford (A. D.), *J. Electronics*, 1955, **1**, 171.
[8] Erginsoy (C.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 394 et 1950, **80**, 1104.
[9] Baltensperger (W.), *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 1355.
[10] James (H. M.) et Ginzbarg (A. S.), *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 840. Dyson (F. J.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1331. Des Cloizeaux (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 130. Lax (M.) et Phillips (J. C.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 41.
[11] Voir Aigrain (P.), *Physica*, 1954, XX, 11, 978.
[12] Parmenter (R. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 587 et 1956, **104**, 22.
[13] Lafore (P.) et de Gennes (P. G.), non publié.
[14] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1492.
[15] Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1936, **41**, 57.
[16] De Boer (J. H.) et Verwey (E. J. W.), *Proc. Phys. Soc.* (London), 1937, **49**, 66.
[17] Mott (N. F.), *Proc. Phys. Soc.* (London), 1949, 416.
[18] Morin (F. J.), *Bell Syst. Techn. J.*, 1958, **37**, 1047.
[19] Kohn (W.), « Solid State Physics », V, p. 258, Academic Press, New York, 1957.
[20] Conwell (E. M.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 51.
[21] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1937, **8**, 237.
[22] Matsubara (T.), Internat. Conf. on Theor. Phys., Kyoto, 1953.
[23] Lidiard (A. B.), *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **66**, 1188.
[24] Tredgold (R. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 1018.
[25] Bardeen (J.), Cooper (L. N.) et Schrieffer (J. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1175.
[26] Bogolioubov (N. N.), *J. Exptl Theoret. Phys.* (U. R. S. S.), 1958, **34**, 58 ; *Soviet Phys. JETR*, 1958, **7**, 41.
[27] Van der Waerden, Die Gruppen theoretische Methode in der Quantenmechanik. Étude sur le groupe des rotations, Berlin, Springer, 1932.

ÉTUDE DE LA RÉACTION Be (n, 2n) 2α

Par M. CAO XUAN CHUAN,
Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay, (S. et O.).

Résumé. — Cette réaction a été étudiée par la méthode d'incorporation du Be dans les plaques nucléaires. Ces plaques sont irradiées aux neutrons de 14 MeV. L'observation des deux alphas résultants permet d'étudier les niveaux excités du ^{8}Be. La réaction se fait surtout avec passage par le niveau 2,9 MeV.

La section efficace est estimée à 470 mb environ avec une précision de 30 %. Une étude sur la possibilité d'un mécanisme de réaction avec émission d'un « bi-neutron » donne un résultat négatif.

Abstract. — This reaction has been investigated by incorporating ^{9}Be in nuclear plates. These plates are irradiated with 14 MeV neutrons. The observation of the two resulting alphas provides a means of investigating the excited levels of ^{8}Be ; it seems that the reaction goes mostly through the 2,9 MeV excited level of ^{8}Be.

Thec ross-section is estimated to 470 mb with 30 % precision. Search for the possibility of emission of a " di-neutron " gives a negative result.

Cette réaction a été l'objet de différentes recherches [1], [2], [3] avec des neutrons incidents de l'ordre de quelques MeV. Nous avons étudié cette réaction par la méthode des plaques nucléaires. Le béryllium a été incorporé, au laboratoire, dans une émulsion photographique en gel spécialement préparée à cet effet par la Maison Ilford, sous forme de $(SO_4)_2Be$. La concentration du béryllium dans les plaques nucléaires ainsi préparées est de 0,0079 mg/cc (*).

Nous avons adopté la méthode de développement « température » pour ces plaques qui ont une épaisseur de l'ordre de 200 microns. Les observations sont faites avec un microscope Stiassnie de grossissement 800.

Les neutrons incidents ont une énergie de 14 MeV et sont obtenus à partir de la réaction :



$$d + T \rightarrow n + \alpha.$$

Le dispositif expérimental est le suivant (*fig.* 1) :

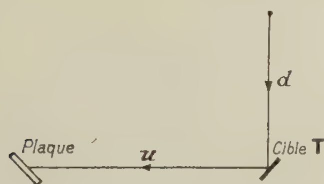


Fig. 1.

(*) Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Waller, Directeur du laboratoire de recherches de la Maison Ilford, qui m'a donné des conseils précieux sur la méthode d'incorporation du béryllium dans l'émulsion photographique et je suis très reconnaissant à M. le Dr Jamet du Commissariat à l'Énergie Atomique qui m'a aimablement indiqué les précautions à prendre pour éviter les dangers résultant de la toxicité du béryllium.

La figure 2 représente le spectre énergétique des neutrons incidents obtenus par observation des traces de protons projetés.

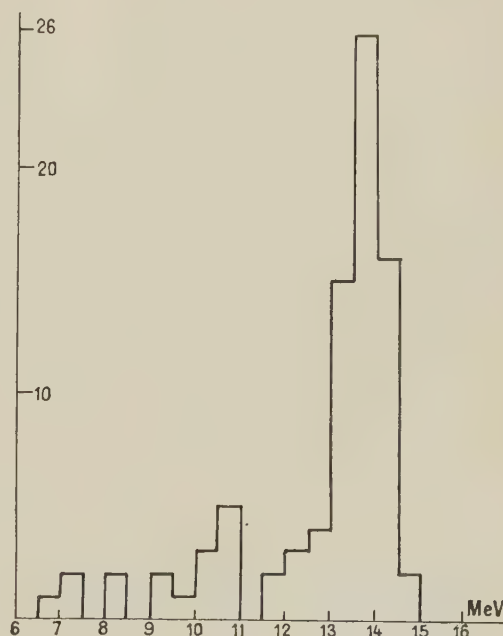


Fig. 2.

Les étoiles provenant de la désintégration ^{9}Be(n, 2n)2α se composent de deux traces laissées par les deux alpha issus de l'éclatement du noyau résiduel ^{8}Be.

L'interaction des neutrons incidents de 14 MeV avec les protons et les noyaux légers (carbone, oxygène, etc...) qui se trouvaient dans l'émulsion

nucléaire, provoque un « bruit de fond » important qui risque de gêner l'observation du phénomène cherché. Une étude préliminaire de ce « bruit de fond » s'avère donc indispensable [4]. Les phénomènes les plus gênants sont :

a) Les réactions $^{12}C(n, n')3\alpha$, pour lesquelles un des α n'a pas assez d'énergie pour laisser une trace observable. Le phénomène se présente alors sous forme d'une étoile à deux branches analogue à celle qui nous intéresse.

b) Les protons projetés par les neutrons parasites et qui subissent un choc contre un noyau lourd ; dans ce cas, ces protons laissent dans l'émulsion des traces ayant le même aspect que les « fourches ».

Ces incertitudes peuvent être levées par une étude préliminaire sur une plaque non chargée au Be et irradiée dans les mêmes conditions.

Soient $\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2$, les impulsions des deux α dans le système du centre de masse du ^{8}Be ; $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$, leurs impulsions dans le système du laboratoire et $\boldsymbol{p}_R$ celle du ^{8}Be.

η : l'angle entre $\boldsymbol{p}_R$ et la direction d'éclatement des 2α (*fig.* 3).

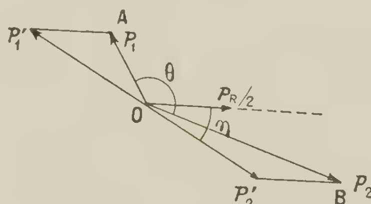


Fig. 3.

Nous voyons que l'aspect de la fourche ABC est conditionné par deux paramètres : $\boldsymbol{p}_R$ et η.

Cette fourche peut se présenter sous différents aspects et pratiquement, il est difficile, à première vue, de les distinguer de celles provenant du « bruit de fond ».

Pour faciliter la recherche des phénomènes, nous nous plaçons dans un cas particulier où :

$$\begin{cases} |\boldsymbol{p}_R| \neq 0 \\ \eta \;\#\; \pi/2. \end{cases}$$

Nous aurons donc $|\boldsymbol{p}_1| = |\boldsymbol{p}_2|$ et les phénomènes cherchés se présentent sous forme d'étoiles avec deux branches égales. L'importance du « bruit de fond », dans ce cas, devient négligeable.

Études des niveaux excités du ^{8}Be. — Soient : E_1, E_2, les énergies des deux α ; θ : angle entre ces 2 α.

L'énergie du niveau excité du ^{8}Be est donnée par la formule :

$$E^* = \frac{1}{2}\,(E_1 + E_2) - (E_1 E_2)^{1/2} \cos\theta.$$

(en négligeant la différenec de masse entre le ^{8}Be et les 2 α).

La figure 4 représente la répartition statistique de E^*. Sur ce diagramme, nous ne voyons pas le niveau fondamental du ^{8}Be, parce que, si la réaction se fait avec passage par ce niveau, les deux α résiduels auraient dans le système du centre de gravité du ^{8}Be, une énergie cinétique totale d'environ 0,08 MeV. Les deux traces de la fourche qui en résulte font un angle très faible et ne sont pas observées.

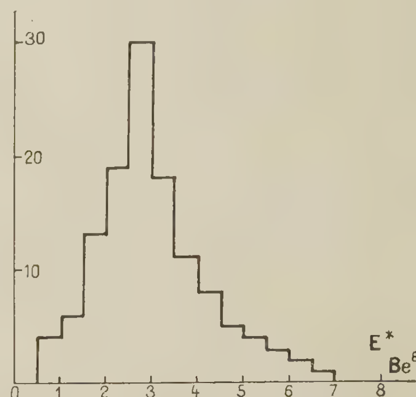


Fig. 4.

On voit que la réaction se fait essentiellement avec passage par le niveau de 2,9 MeV du ^{8}Be. Les niveaux 4,2 et 5,2 MeV mentionnés dans certains travaux n'ont pas été observés ici.

Enfin, le domaine d'énergie qui nous concerne ne permet pas d'atteindre les niveaux supérieurs du ^{8}Be.

Évaluation de la section efficace. — L'intensité des neutrons incidents est obtenue par la numération des étoiles à trois branches provenant de la réaction $^{12}C(n, n')3\alpha$, dont la section efficace de réaction pour les neutrons de 14 MeV est connue [5]. La méthode adoptée dans la préparation des plaques chargées au Be permet de connaître la concentration en Be avec une précision de 1-2 %.

En tenant compte des précautions citées plus haut, et en supposant isotrope la distribution de η [5], on peut estimer la section efficace totale à 470 mb avec une précision de l'ordre de 30 %. Dans les limites de précision admises, ce résultat est compatible avec une autre détermination expérimentale récente [7] pour l'énergie considérée. Cette valeur de la section efficace est assez voisine de celle calculée théoriquement par M. Sachs [8] d'après la théorie de la « production multiple de particules » de Fermi [9]. Elle diffère sensiblement de celle calculée d'après la théorie de Mamaxakhlisov [10] qui explique mieux les résultats expérimentaux pour des neutrons incidents de 2 à 4 MeV.

Étude du « Bi-neutron ». — Soient : $\mathbf{p}_{n_0}$ = impulsion du neutron incident.

$\mathbf{p}_{n_1}$, E_{n_1}, $\mathbf{p}_{n_2}$, E_{n_2} = impulsions et énergies des neutrons émis.

Nous avons les relations suivantes :

$$\mathbf{p}_{n_0} = \mathbf{p}_{n_1} + \mathbf{p}_{n_2} + \mathbf{p}_R$$

$$E_{n_0} = E_{n_1} + E_{n_2} + E_1 + E_2 + Q.$$

Nous pouvons mesurer :

$$\mathbf{q} = \mathbf{p}_{n_1} + \mathbf{p}_{n_2} = \mathbf{p}_{n_0} - \mathbf{p}_R$$

$$E_{2n} = E_{n_1} + E_{n_2} = \frac{1}{2}(p_{n_1}^2 + p_{n_2}^2) = E_{n_0} - (E_1 + E_2 + Q).$$

Formons le rapport :

$$R^2 = \frac{q^2}{2(p_{n_1}^2 + p_{n_2}^2)} = \frac{q^2}{4\,E_{2n}}$$

$$R^2 = \frac{p_{n_1}^2 + p_{n_2}^2 + 2p_{n_1}\,p_{n_2}\cos\theta}{2(p_{n_1}^2 + p_{n_2}^2)} \qquad (\theta = (p_{n_1}, p_{n_2})$$

en posant : $p_{n_2}/p_{n_1} = a$

$$R^2 = \frac{1 + a^2 + 2a\cos\theta}{2(1 + a^2)}.$$

Si les deux neutrons sont émis dans une même direction avec une même énergie, c'est-à-dire sous forme de « bi-neutrons » :

$$\left|\begin{array}{l} a = 1 \\ \cos\theta = 1. \end{array}\right.$$

Dans ce cas, $R^2 = 1$. Dans les autres cas, $R < 1$.

La figure 5 montre la distribution statistique de R. Nous avons une majorité de cas $R < 1$. Ce résultat rejoint donc les conclusions de Anserova et coll. [11]. Remarquons, en outre, que la méthode d'analyse adoptée ici permet d'éliminer presque complètement les phénomènes parasites ($R > 1$).

Je voudrais, pour terminer, rendre hommage à la mémoire du Pr Frédéric Joliot si brutalement disparu ; il avait manifesté beaucoup d'intérêt pour ce travail et mis à ma disposition, dans son laboratoire, les moyens nécessaires pour mener à bien cette étude.

Je tiens, d'autre part, à exprimer mes remerciements à M. R. Chastel qui a pris la direction de mon travail et m'a permis ainsi de bénéficier de son expérience de problème concernant l'utilisation des



Fig. 5.

émulsions photographiques nucléaires, à M. Gauvin qui m'a prêté une aide efficace dans la préparation des plaques nucléaires.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. Magnan, sous-directeur du Laboratoire de Physique Atomique et Moléculaire du Collège de France et à M. Suzor, sous-directeur du Laboratoire de Synthèse Atomique d'Ivry où les irradiations ont été faites. Mes remerciements vont également à MM. Lévy, Torki et Moch qui, dans ces laboratoires, m'ont facilité ces irradiations.

Manuscrit reçu le 8 janvier 1959.
(Modifié le 12 mars.)

BIBLIOGRAPHIE

[1] Fowler, Hanna et Owen, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954.

[2] Huber et Wagner, *Helv. Phys. Acta*, 1958, **31**, 89-172.

[3] Fischer (G.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**.

[4] Cao Xuan Chuan, *Thèse* du 3e cycle, Paris, juin 1958.

[5] Frye (G.), Rosen (J.) et Stewart (L.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, n° 5.

[6] Millar (C. H.) et Cameron (A. G. W.), *Canad. J. Phys.*, 1953, **31**, 723-757.

[7] Vasil'ev (SS.), Komakov (V. V.) et Popova (A. M.) *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 1958, **6**, 33.

[8] Sachs (M.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 671.

[9] Fermi (E.), *Progr. Theor. Phys.*, Japan, 1950, **5**, 570.

[10] Mamaxakhlisov, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1953, **25**, B-1 (7).

[11] Anserova, (M. S.) Nemilov (I. A.), Fanchteïn (B. L.), *Rec. Trav. Institut du Radium G. V. Chlopin*, Leningrad, 1956, **12**, 114.

SUR UN EXEMPLE DE PROPAGATION DANS UN MILIEU DÉSORDONNÉ

Par P. G. DE GENNES, P. LAFORE et J. P. MILLOT,
Centres d'Études Nucléaires de Saclay et de Fontenay-aux-Roses.

Résumé. — On envisage une solution solide où des atomes « actifs » A sont substitués, au hasard, aux nœuds d'une matrice inactive B. On étudie un phénomène de propagation qui fait seulement intervenir les atomes A. Ce cas se rencontre notamment pour les bandes d'impuretés des semi-conducteurs, et pour les ondes de spin d'un alliage à un constituant ferromagnétique.
Nous montrons ici comment certaines propriétés géométriques de la répartition des diffuseurs, qui ont été étudiées précédemment, jouent un rôle essentiel sur : *a*) le spectre de valeurs propres de l'équation d'ondes ; *b*) les phénomènes de transport.

Abstract. — This paper deals with propagation phenomena in binary solid solutions AB, the waves being carried by the A atoms only. Such a situation is met in impurity bands en semi-conductors, and also for spin waves in alloys with one ferromagnetic component. We here investigate the influence of accidental clusters formed by A atoms on the eigenvalue spectrum and on the transport properties.

I. **Introduction.** — Soit une solution solide AB, où des atomes « actifs » A sont substitués au hasard, aux nœuds (i) du réseau périodique de la matrice B. Deux exemples nous serviront à préciser ce que nous entendons par atomes « actifs ».

1er *exemple :* Les atomes A sont porteurs de spins S, et couplés ferromagnétiquement entre eux par une énergie d'échange. La matrice B est, elle, magnétiquement inactive. La question de savoir dans quelles conditions un tel alliage admet un point de Curie bien défini a été soulevée par J. Friedel. On peut y apporter une réponse au moins partielle, en étudiant, aux basses températures, la stabilité de l'ordre ferromagnétique à l'égard des premières excitations de spin. Il faut donc déterminer les niveaux d'onde de spin de l'alliage désordonné. Ce sont les valeurs propres E de l'équation de propagation :

$$Ea_i = 2 \sum_j' a_j J_{ij} \tag{1}$$

où a représente l'amplitude de la déviation du i^e spin, et où la somme Σ_j' est limitée aux sites qui sont également occupés par des atomes A.

2e *exemple :* Les atomes A forment une « bande d'impuretés » dans un semi-conducteur. A chaque atome A, situé au site (i), est associé une orbitale $\varphi_i(R)$, et on cherche, dans l'approximation des liaisons fortes, des fonctions d'onde à un électron de la forme :

$$\psi(\boldsymbol{R}) = \sum_i a_i \varphi_i(\boldsymbol{R}). \tag{2}$$

Si les φ_i relatives à des sites différents sont orthogonales, on a encore pour les a_i une équation du type (1).

Dans la suite, nous nous limiterons au cas où seuls les premiers voisins sont couplés entre eux : cette simplification correspond mal aux situations physiques usuelles, mais elle sera utile pour mettre en relief les résultats essentiels (ceux-ci ne sont pas modifiés qualitativement tant que la portée des couplages reste finie). Par un choix convenable de l'échelle des énergies, (1) peut alors être écrite :

$$Ea_i = \sum_j'' a_j \tag{3}$$

où la somme Σ_j'' est limitée aux premiers voisins, occupés par des atomes A, de l'atome A. C'est à cette forme réduite que nous nous intéresserons dans la suite.

Lorsque tous les nœuds du réseau sont occupés par des atomes A, les solutions de (3) sont des ondes planes $a_i = e^{ik \cdot R_i}$ (où R_i est la coordonnée du Ier Site) et les niveaux correspondants sont :

$$E(\boldsymbol{k}) = \sum_j^{(1)} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}. \tag{4}$$

Dans (4) la somme $\Sigma^{(1)}$ est étendue à tous les premiers voisins d'un site quelconque (i) (1). Le fait essentiel est que ces niveaux forment un spectre *continu.* Introduisons maintenant des atomes B. Les premiers termes du développement de la densité de niveaux en série de puissances de la concentration en atomes B, sont convergents (section II) ; ils représentent une simple déformation du spectre continu.

Au contraire, aux faibles concentrations en atomes A, ceux-ci sont pour la plupart isolés. Il leur est associé un seul niveaux $E = 0$ fortement dégénéré. Quelques atomes A forment des paires et donnent deux niveaux $E = \pm 1$. Quelques-uns

(1) Nous nous limitons à des réseaux de Bravais.

encore forment des triplets et donnent trois niveaux, etc... La série ainsi engendrée converge rapidement dans ce domaine (voir section III) et le spectral global est *discret.*

Que se passe-t-il dans le domaine intermédiaire ? Chaque atome A appartient à un « amas » de n atomes A. L'équation de propagation ne couple que les atomes d'un même amas. Le rang n de l'amas peut être fini ou infini. Les amas infinis jouent un rôle à part : ils contribuent seuls au spectre continu et aux phénomènes de transport sur des distances macroscopiques. Il est donc essentiel de déterminer le pourcentage d'atomes A engagés dans des amas infinis : deux méthodes d'approximation sont appliquées à ce problème dans la section III. Enfin, dans la section IV, on indique comment appliquer ces résultats à l'étude du spectre ou de la conductivité aux hautes températures, grâce à une méthode de moments.

II. **Fortes concentrations en atomes actifs.** — Soit N le nombre de sites du cristal, Nx le nombre d'atomes A répartis au hasard), $Ny = N(1 - x)$ le nombre d'atomes B. Nous nous intéressons ici aux faibles valeurs de y : nous utiliserons donc une technique de perturbation, l'hamiltonien non perturbé étant celui du cristal A pur :

$$< i|\varkappa_0|j > = 1 \text{ pour } i \text{ et } j \text{ voisins} \qquad (5)$$
$$= 0 \text{ dans tous les autres cas.}$$

Ses niveaux sont donnés par (4) et ses vecteurs propres $|k>$ sont définis par :

$$< i|\boldsymbol{k} > = N^{-1/2} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_i}. \qquad (6)$$

La perturbation introduite par les atomes B peut être décrite comme un potentiel infiniment répulsif agissant sur les sites B

$$< i|\varkappa - \varkappa_0|j > = V \delta_{ij} \qquad (7)$$

pour (i) occupé par un atome B, et nul dans le cas contraire. V est un nombre positif que nous ferons tendre vers l'infini à la fin du calcul, ce qui assurera la nullité de l'amplitude au site correspondant [2].

La densité de niveaux dans la solution solide est donnée par :

$$N \rho(E) = \overline{\text{Trace}\left\{ \delta(E - \varkappa) \right\}} \qquad (8)$$

[2] Le lecteur attentif sera peut être surpris par notre définition (7) de la perturbation. On est tenté de prendre en effet $< i|\varkappa - \varkappa_0|j > = -1$ pour (i) et (j) voisins, (i) ou (j) étant un atome B, et nul dans tous les autres cas. Avec ce potentiel, on trouve, au lieu de (13),

$$< \boldsymbol{k}|T_i(E)|\boldsymbol{l} > = N^{-1} e^{i(\mathbf{l}-\mathbf{k})\mathbf{R}_i} \left[T(E) + \frac{(E - E(\boldsymbol{k}))\,(E - E(\boldsymbol{l}))}{E} \right].$$

Cette modification est due à l'existence d'un niveau parasite ($E = 0$) sur l'atome B, qui est automatiquement éliminé par (7).

la moyenne étant prise sur toutes les configurations possibles des atomes A et B. Introduisons l'opérateur $\tilde{T}(E)$ défini par :

$$\tilde{T}(E) = [\varkappa - \varkappa_0]\,[1 + (E - \varkappa_0 + i\,\varepsilon)^{-1}\,\tilde{T}(E)] \qquad (9)$$

on a :

$$\rho(E) = \frac{i}{2\pi N} \left[\text{Trace} \left\{ \frac{1}{E + i\,\varepsilon - \varkappa} \right\} - CC \right]$$
$$= \rho_0(E) + \frac{i}{2\pi N} \sum_{\mathbf{k}} (E + i\,\varepsilon - E(\boldsymbol{k}))^{-2}$$
$$[< \boldsymbol{k}|\tilde{T}(E)|\boldsymbol{k} > - CC]. \qquad (10)$$

Soit $\tilde{T}_i(E)$ l'opérateur auquel se réduit $\tilde{T}(E)$ lorsqu'il existe un seul atome B dans le réseau, au site (i). $\tilde{T}(E)$ peut être exprimé en fonction des $\tilde{T}_i(E)$ par l'équation de Watson [1].

$$\tilde{T} = \sum_L \tilde{T}_j + \sum_{i \neq j} \tilde{T}_L\, D^{-1}\, \tilde{T}_j + \sum_{i \neq j \neq k} \tilde{T}_i\, D^{-1}\, \tilde{T}_j\, D^{-1}\, \tilde{T}_k \qquad (11)$$

où *a*) les sommations sont étendues aux sites occupés par les atomes B, *b*) deux indices successifs sont toujours différents, *c*) on a posé

$$D = (E + i\,\varepsilon - \varkappa_0).$$

D'autre part, on calcule facilement $\tilde{T}_i(E)$ grâce à la forme spéciale du potentiel perturbateur (7)

$$< \boldsymbol{k}|\tilde{T}_i(E)|\boldsymbol{l} > = N^{-1} e^{i(\mathbf{l}-\mathbf{k}).\mathbf{R}_i} \frac{V}{1 - VN^{-1} \sum_{\mathbf{m}} < \boldsymbol{m}|D^{-1}|\boldsymbol{m} >}. \qquad (12)$$

Nous prenons comme convenus la limite $V \to \infty$ et obtenons

$$< \boldsymbol{k}|\tilde{T}_i(E)|\boldsymbol{l} > = N^{-1} e^{i(\mathbf{l}-\mathbf{k}).\mathbf{R}_i}\, T(E) \qquad (13)$$

avec

$$[T(E)]^{-1} = - V_0 (2\pi)^{-3} \int_{\text{zone}} d_3\, m \frac{1}{E + i\,\varepsilon - E(m)} \qquad (14)$$

V_0 désigne le volume atomique et l'intégrale est étendue à la première zone de Brillouin du réseau réciproque.

Nous pouvons maintenant effectuer la moyenne de (11) sur toutes les configurations possibles des atomes A et B. Au premier ordre en y, seule la première somme $\sum_i \tilde{T}_i$ contribue. En reportant dans la densité de niveaux (10) on trouve :

$$\rho(E) - \rho_0(E) = \frac{iy}{2\pi} \left\{ T(E)\, V_0 (2\pi)^{-3} \int_{\text{zone}} d_3\, m \frac{1}{[E + i\,\varepsilon - E(m)]^2} - CC \right\} + \text{O}.y$$
$$= \frac{y}{\pi} Im. \left\{ \frac{1}{T(E)} \frac{dT(E)}{dE} \right\} + \text{O}.y. \qquad (15)$$

Ce résultat peut être transformé en examinant la diffusion par un atome B unique (pris à l'origine). La solution en ondes sortantes s'écrit :

$$a_i = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_i} - \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i)$$

$$\Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i) = -T(E)\, V_0(2\pi)^{-3}\int_{\text{zone}} d_3 m\, \frac{e^{i\mathbf{m}.\mathbf{R}_i}}{E + i\varepsilon - E(\boldsymbol{m})}. \tag{16}$$

L'onde sortante a toutes les symétries du groupe ponctuel : c'est l'analogue réticulaire d'une onde s, Le déphasage δ correspondant est donné par [2]

$$\pi\, T(E)\, \rho_0(E) = e^{i\delta} \sin \delta. \tag{17}$$

En reportant cette valeur dans (15) on obtient

$$\rho(E) - \rho_0(E) = \frac{y}{\pi}\frac{d\,\delta}{dE}. \tag{18}$$

C'est un cas particulier d'une formule due à Friedel pour les milieux continus [3] et généralisé par de Witt [4]. Il est également possible de montrer que, aux grandes longueurs d'ondes (18) est équivalent à la relation classique entre l'indice de réfraction n et la longueur de diffusion par un atome B, soit a,

$$n^2 - 1 = \frac{y}{V_0}\frac{a\,\lambda^2}{\pi}. \tag{19}$$

On en déduit également que le niveau le plus haut, dans cette approximation est

$$E_{\max} = E(0) - yK(0) \tag{20}$$

$$[K(E)]^{-1} = V_0(2\pi)^{-3}\int_{\text{zone}} d_3 m\, \frac{\mathfrak{P}}{E - E(m)} \tag{21}$$

ou le symbole $\mathfrak{P}$ représente une partie principale au sens de Cauchy. La relation (20) est liée à certaines propriétés combinatoires remarquables des réseaux périodiques (voir appendice 1).

Passons maintenant à l'étude des termes en y^2 dans la densité de niveaux. Pour les sommer exactement, il faut regrouper dans (11) tous les termes faisant intervenir deux atomes B situés en (i) et (j) : soit $\tilde{T}_{ij}(E)$ la contribution correspondante. On peut sommer l'élément diagonal de cet opérateur en utilisant (11) et (13) :

$$< \boldsymbol{k}|T_{ij}(E)|\boldsymbol{k} >$$
$$= N^{-1}\, T(E) \left\{ \frac{1 - \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_i)\, e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_j)}}{1 - \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_i)\, \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} + \text{sym.} \right\}. \tag{22}$$

Le terme symétrique étant déduit du précédent par l'échange de i et j. (Sur la couche d'énergie $E = E(\boldsymbol{k})$, on aurait pu obtenir (22) par un calcul direct de l'onde diffusée.) On obtient ainsi :

$$< \boldsymbol{k}|\tilde{T}(E)|\boldsymbol{k} > = yT(E)$$
$$+ \frac{y^2}{2}\sum_{i\neq 0}\left\{ \frac{1 - \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i)\, e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{R}_i}}{1 - \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i)\, \Gamma_E^+(-\boldsymbol{R}_i)} + \text{sym.} - 2 \right\}. \tag{23}$$

Le fait important est que la somme qui figure dans (23) converge : pour $|\boldsymbol{R}| \to \infty$, à trois dimensions, $\Gamma_E^+(\boldsymbol{R})$ décroît comme $1/\boldsymbol{R}$. Les termes qui devront être examinés séparément sont :

$$-\sum_{i\neq 0} \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i)\, e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{R}_i} = 1 + \frac{T(E)}{E - E(\boldsymbol{k}) + i\varepsilon} \tag{24}$$

$$\sum_{i\neq 0} \Gamma_E^+(\boldsymbol{R}_i)\, \Gamma_E^+(-\boldsymbol{R}_i) = -1 - \frac{dT}{dE} \text{ etc...} \tag{25}$$

On voit qu'ils sont finis, et, en reportant dans (10), que le terme en y^2 de la densité de niveaux est convergent. Jusqu'à l'ordre y^2, on obtient donc un spectre déformé, mais qui reste essentiellement continu. Cet état de choses ne sera en fait modifié que par l'apparition *d'états liés*, dus aux atomes A qui sont complètement entourés par des atomes B. La première contribution de ces amas finis correspond à un atome A isolé par Z voisins B ; elle est donc d'ordre y^Z. Pour éliminer la contribution de ces amas finis, nous allons en premier lieu, dans la section suivante, estimer le pourcentage d'atomes A engagés dans de tels amas.

Il n'est pas inutile de souligner enfin les différences qui existent entre le cas tridimensionnel envisagé ci-dessus et celui d'une chaîne linéaire : pour une chaîne linéaire $T(E)$ est imaginaire pur (il n'y a pas de propagation cohérente) et le spectre est discret sur tout l'intervalle de concentration $0 \leqslant x < 1$.

III. **Étude géométrique des amas.** — Faisons choix d'un site origine 0 (quelconque) et soit $Pn(x)$ la probabilité pour que 0 soit occupé par un atome A qui appartiennent à un amas de rang n. Nous poserons par convention

$$P_0(x) = y = 1 - x. \tag{26}$$

Les probabilités $Pn(x)$ pour n fini se calculent de la façon suivante : pour chaque forme possible d'amas contenant 0, on détermine : a) le rang n de l'amas, b) le nombre m d'atomes B qui sont voisins d'au moins un atome A de l'amas. (Ces sites m constituent l'adhérence de l'amas.) Soit A_{nm} le nombre total d'amas qu'il est possible de réaliser, contenant 0, de rang n et d'adhérence formée de m atomes B. On a

$$P_n(x) = \sum_m A_{nm}\, x^n\, y^m. \tag{27}$$

Les facteurs y spécifient que tous les points de l'adhérence sont bien des atomes B. Nous donnons

TABLE 1

1. Réseau cubique simple.

$P_1 = xy^6$

$P_2 = 6\, x^2\, y^{10}$

$P_3 = 36\, x^3\, y^{13} + 9\, x^3\, y^{14}$

$P_4 = x^4(32\, y^{15} + 204\, y^{16} + 96\, y^{17} + 12\, y^{18})$

$P_5 = x^5(60\, y^{17} + 495\, y^{18} + 1\,140\, y^{19} + 780\, y^{20} + 180\, y^{21} + 15\, y^{22})$

2. Réseau cubique centré.

$P_1 = xy^8$
$P_2 = 8\, x^2 y^{14}$
$P_3 = x^3(12\, y^{20} + 36\, y^{19} + 36\, y^{17})$

3. Réseau cubique a faces centrées.

$P_1 = xy^{12}$
$P_2 = 12\, x^2 y^{18}$
$P_3 = x^3(24\, y^{23} + 126\, y^{24})$

dans la table I les valeurs des $Pn(x)$ (pour les premiers ordres) relatives à quelques types de réseaux:

La probabilité pour que 0 appartienne à un amas infini d'atomes A est obtenue par différence

$$P_\infty(x) \equiv S(x) = 1 - \sum_0^\infty P_n(x). \qquad (28)$$

En limitant dans (28) la somme à ses premiers termes, on obtient une valeur approchée par excès de $S(x)$. L'aspect des courbes ainsi obtenues (*fig.* 1)

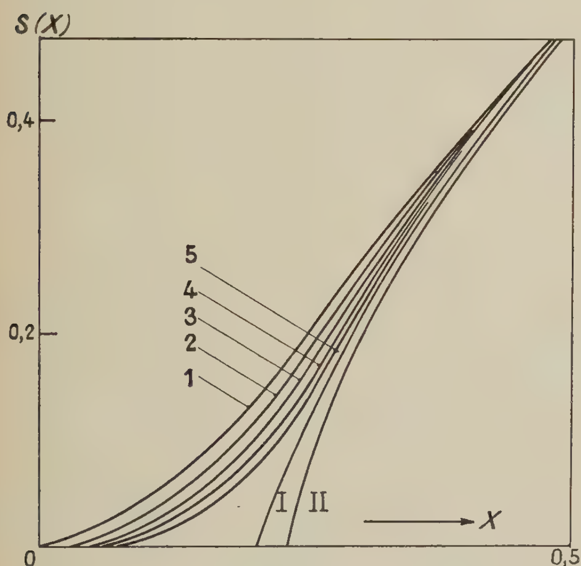


Fig. 1.

suggère l'existence de deux domaines de concentration dans lesquels le comportement de $S(x)$ diffère. Aux fortes concentrations (pratiquement pour $x > 0.5$) $S(x)$ est très voisin de x d'après la figure 1. Presque tous les atomes A sont engagés dans un même amas infini et la série (28) converge rapidement. (Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à démontrer la convergence uniforme de (28) dans ce domaine).

Aux faibles concentrations $S(x)$ est *identiquement nulle*. En effet :

a) $S(x)$ et ses dérivées convergent uniformément sur un segment fini $(\mathrm{O}x_c)$. Pour un réseau cubique simple par exemple, l'adhérence m est inférieure à $4n + 2$ (cette valeur étant obtenue par un amas en forme de chaîne linéaire)

$$P_n(x) > \left(\sum_m A_{nm}\right) x^n\, y^{4n+2}$$

la série $\sum_n P_n$ converge (puisque sa somme est bornée par I) et la valeur maxima de xy^4 est $4^4/5^5$. Donc $\left(\sum_m A^{mn}\right)$ est majoré par le terme de rang n d'une série géométrique de raison $5^5/4^4$, ce qui suffit à montrer la propriété.

b) Les dérivées $\left(\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} S\right)_{x=0}$ sont toutes nulles ; Pour la dérivée d'ordre n, seuls interviennent les amas de rang $q \leqslant n$: subtituons donc au cristal infini un cristal fini de f_n atomes, assez grand pour contenir tous les amas de rang $q \leqslant n$ et leurs adhérences. Soient P'_q les probabilités qui se substituent aux P_q dans ces conditions

$$\sum_0^f P'_q = 1$$

$$P'_q = P_q \quad \text{pour} \quad q \geqslant n$$

donc

$$\left(\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} S\right)_{x=0} = \left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \sum_0^n P_q(x)\right]_{x=0} - \left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \sum_0^n P'_q(x)\right]_{x=0}$$
$$= \left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \sum_0^f P'_q(x)\right]_{x=0} = 0. \qquad (29)$$

Donc sur un segment fini $(\mathrm{O}x_c)$, $S(x)$ est égale à $S(0)$, donc est nulle : *il n'y a pas d'amas infinis dans ce domaine de concentration.*

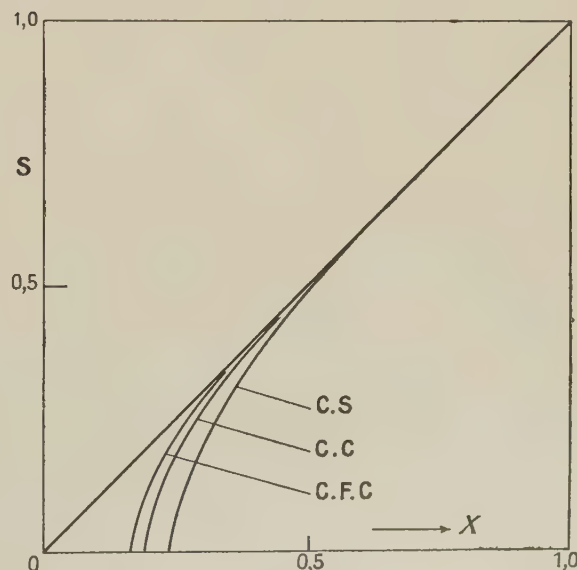


Fig. 2.

Nous allons maintenant substituer à (28) un développement approché qui lui est identique aux premiers termes, que nous pouvons sommer, et qui fait apparaître directement un « point critique » x_c. La méthode consiste à dénombrer les premiers amas construits à partir de 0, puis à itérer la construction de ces amas pour en obtenir de plus grands. L'itération est approchée, car elle n'exclut pas certains recouvrements entre les parties successives de l'amas ou de l'adhérence. Nous en exposerons le principe sur le réseau cubique simple, et nous citerons simplement les résultats pour d'autres réseaux.

Posons

$$F(x) = \sum_0^\infty P_n(x) = 1 - S(x) \qquad (30)$$

$$= y + x[G(xy)]^6$$

$$(y = 1 - x). \qquad (31)$$

Dans (31) nous avons séparé le cas où 0 est un atome B, et la fonction $G(xy)$ doit engendrer des amas à partir d'un premier voisin P_1 de 0, sachant que 0 et P_1 sont des atomes A.

On écrit donc dans la première approximation

$$G = y + xG^5. \qquad (32)$$

(L'exposant 5 au lieu de 6, tient compte du fait que 0 est déjà un atome A.) Dans la deuxième approximation, on remplace (32) par un système d'équations, destiné à construire au mieux les amas de trois atomes A. Ici, ces amas sont de deux types, selon que les trois points sont alignés ou forment un angle droit. Pour engendrer les amas à partir de P_2 (*fig.* 3) sachant que 0 et P_1 sont des

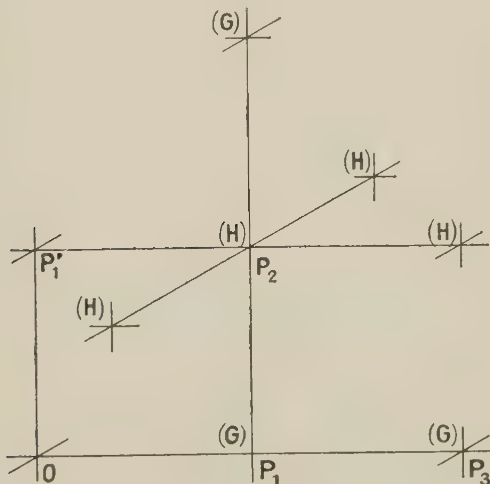


Fig. 3.

atomes A, nous introduirons une nouvelle fonction $H(xy)$. Par contre, nous engendrons ceux qui sont issus de P_3, nous utilisons encore G. (En effet, la présence d'un atome A en O ne limite la construction des amas à partir de P_3 que pour des rangs élevés.)

On pose donc

$$G = y + xGH^4. \qquad (33)$$

Il faut maintenant une équation pour H. Lorsque 0, P_1, P_2 sont des atomes A, il reste seulement 4 sites voisins de P_2 à explorer (P'_1 a été exploré en même temps que P_1 grâce au facteur G^6 dans (31)). Pour ces 4 sites on néglige, comme pour P_3, le fait que 0 est occupé, ce qui donne

$$H = y + xGH^3 \qquad (34)$$

(31) et (32) ou bien (31), (33) et (34) déterminent F en fonction de x et $y = 1 - x$ dans la 1re et dans la 2e approximation respectivement. (Les systèmes correspondants pour différents réseaux sont regroupés dans la table II.)

TABLE 2

	1re approximation	2e approximation
Cubique simple :	$G = y + xG^5$	$G = y + xH^4 G$
		$H = y + xH^3 G$
Cubique face centrée :	$G = y + xG^7$	$G = y + xG^5 H^2$
		$H = y + xG^3 H$
Cubique centré :	$G = y + xG^7$	$G = y + xGH_1^3 H_2^3$
		$H_1 = y + xGH_1^1 H_2$
		$H_2 = y + xGH_1^3 H_2^2$

Si l'on voulait réaliser des approximations d'ordre supérieur, il ne faudrait pas seulement modifier le système qui donne G, mais aussi l'équation (31). Que peut-on déduire en pratique des système de la table II ? On vérifie d'abord, en développant la solution en série de x et y considérés comme variables indépendantes, que les premiers termes du développement (30) sont correctement reproduits, et que les termes suivants sont peu différents numériquement de la valeur exacte.

D'autre part, quelque soit le réseau (tridimensionnel) et l'ordre d'approximation (1 ou 2) lorsque l'on fait $y = 1 - x$ chaque système admet pour $F(x)$ deux solutions réelles sur l'intervalle (1), dont l'une est $F = 1$, et dont l'autre est telle que $F(1) = 0$.

Les deux déterminations se coupent pour une valeur x_c de l'intervalle 01. Partant de $x = 0$ on doit d'abord suivre la première, puis, à partir de x, la seconde détermination. Les résultats sont représentés sur les figures 1 et 2. On suit clairement, grâce à cette approximation, l'apparition des amas infinis. Les points critiques x_c estimés de cette façon sont

$$x_c = 0{,}224$$
$$0{,}192$$
$$0{,}162$$

pour les réseaux cubiques simple, centré et face centrée respectivement.

Mentionnons ici encore les propriétés particulières de la chaîne linéaire : Pour tout $x \neq 1$ il n'y a que des amas finis d'atomes A. $S(x)$ est nul pour $x < 1$ et discontinu pour $x = 1$. Ceci est dû au fait qu'un nombre même faible, d'atomes B répartis sur la chaîne, suffit à la couper en segments finis, et se relie directement à l'absence de propagation cohérente signalée dans la section II.

IV. **Principe de la séparation du spectre continu.** — Nous avons vu comment, dans le domaine des fortes concentrations en atomes A, une généralisation de l'approximation « optique » appliquée à la diffusion par les atomes B permet de déterminer le spectre perturbé. La conductivité dans la bande correspondante pourrait être calculée par les mêmes méthodes. Dans le domaine des faibles concentrations, le spectre se réduit à quelques raies discrètes calculables directement et la conductivité statique, elle, est nulle. Il est plus particulièrement intéressant d'interpoler ces résultats aux concentrations intermédiaires. Nous indiquons ici le principe d'une méthode de moments qui permet d'y parvenir, et les résultats numériques des toutes premières approximations correspondantes.

L'hamiltonien $\varkappa$ associé à (3) n'a d'élément de matrice qu'entre atomes A voisins (et ils sont alors égaux à 1). Il est facile de calculer ses moments

$$\overline{\overline{\varkappa^n}} = \frac{\overline{\mathrm{Tr}\ \varkappa^n}}{\mathrm{Tr}\ 1} = \frac{1}{x}\int E^n\, \rho(E)\, \mathrm{d}E \qquad (35)$$

$$= \sum_p N_{np}(0)\, x^p. \qquad (36)$$

$N_{np}(\boldsymbol{R}_i)$ est le nombre de chemins reliant les sites (0) et (i) en n sauts de 1er en 1er voisin, et qui utilisent en tout p points distincts du réseau (autres que 0). On peut se proposer de calculer à la main les premiers moments, puis de construire $\rho(E)$ à partir de ces moments en lui imposant une forme analytique plausible. Cette opération n'est relativement permise que lorsque $\rho(E)$ est une fonction continue et régulière de E ; pour l'appliquer ici, il faut d'abord soustraire la contribution des amas finis aux moments.

D'une façon générale, étant donnée une quantité Q supposée additive pour des amas disjoints, nous désignons par Q_∞ la partie de Q qui provient des amas infinis.

En premier lieu nous connaissons

$$\int \rho_\infty(E)\, \mathrm{d}E = S(x).$$

Pour calculer $\overline{\overline{\varkappa^2_\infty}}$ il faut déterminer la probabilité $S_2(x)$ pour que deux voisins soient simultanément occupés par des atomes A et qu'ils appartiennent à un même amas infini. $S_2(x)$ s'obtient comme $S(x)$, par différence :

$$S_2(x) - x^2 - x^2 y^{13} - x^3(8y^{13} + 2y^{14}) - x^4(8y^{15} + 52y^{16} + 24y^{17} + 3y^{18}) \qquad (37)$$

(pour un cubique simple). $S_2(x)$ comme $S(x)$, est une série de polynômes qui représente deux fonctions différentes selon que x est inférieur ou supérieur à une certaine valeur critique, d'ailleurs égale à x_c comme le montrent les inégalités :

$$S(x) \geqslant S_2(x) \geqslant x\, S(x). \qquad (38)$$

On peut aussi faire une sommation approchée de $S_2(x)$. Dans l'exemple ci-dessus, on trouve, par la deuxième approximation

$$S_2(x) = x^2(1 - G^2 H^8). \qquad (39)$$

On en tire ensuite le deuxième moment

$$\overline{\overline{\varkappa^2_\infty}} = \frac{\int E^2\, \rho_\infty(E)\, \mathrm{d}E}{\int \rho_\infty\, \mathrm{d}E} = z\,\frac{S_2(x)}{S(x)} \qquad (40)$$

où $Z = E(0)$ est le nombre de voisins d'un site donné.

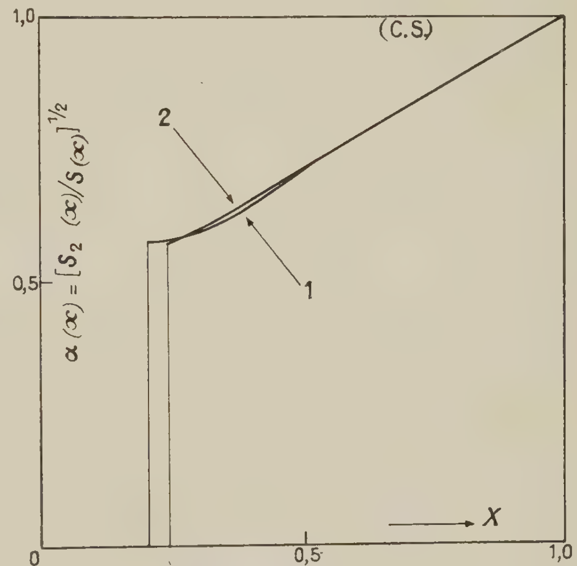


Fig. 4.

On a porté sur la figure 4, la quantité $[S_2(x)/S(x)]^{1/2}$ qui donne une information sur la largeur de la bande continue. Cette quantité est finie pour $x = x_c$: dès qu'il apparaît des amas infinis, ils engendrent une bande de largeur finie. Les moments d'ordre supérieur se calculeraient de la même façon.

Nous passons maintenant à l'étude de la conductivité de notre bande d'impuretés : les amplitudes a_i décrivent ici des porteurs de courant qui ne peuvent se déplacer qu'en sautant d'atome A en atome A ($2N \times f$ électron occupant $2Nx$ niveaux, le facteur 2 provenant du spin). Soit $\sigma(\omega)$ la conductivité (scalaire pour un cristal cubique) à la fréquence angulaire. Nous savons déjà que pour $x < x_c$ la conductivité statique $\sigma(0)$ est nulle, et qu'elle est non nulle pour $x > x_c$ (si l'on imagine une tranche de cristal placée entre deux électrodes planes finies, un amas infini a une probabilité 1 de rencontrer les deux électrodes). Nous allons préciser ces notions par un calcul de moments.

Nous supposons toujours nos porteurs indépendants. En outre, le problème étant plus difficile que celui de la densité de niveaux, nous le simplifions encore en nous plaçant dans la limite des hautes températures ($k_B T \gg 1$ dans nos unités). On peut alors en appliquant la méthode de Kubo [5], exprimer la conductivité en fonction des fluctuations de courant par une formule très compacte :

$$\sigma(\omega) = \frac{f(1-f)}{3k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t}\, \mathrm{Tr}\left\{ \boldsymbol{I}(0) . \boldsymbol{I}(t) \right\} \quad (41)$$

$\boldsymbol{I}$ est l'opérateur courant à un électron

$$\boldsymbol{I} = \frac{ie}{\hbar} [\varkappa, \boldsymbol{R}] \quad (42)$$

$$< i|\boldsymbol{I}|j > = \frac{ie}{\hbar} (\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j) \quad \text{(pour } (i) \text{ et } (j) \text{ voisins et occupés par des atomes A.)} \quad (43)$$

$$= 0 \quad \text{(dans tous les autres cas)} \quad (43)$$

$$\boldsymbol{I}(t) = e^{i\varkappa t}\, \boldsymbol{I}\, e^{-i\varkappa t}. \quad (44)$$

Les moments d'ordre pair de $\sigma(\omega)$ (seuls sont nuls) sont donnés par

$$\int d\omega\, \omega^{2n} \sigma(\omega) = \frac{2n}{3} \frac{f(1-f)}{k_B T} \mathrm{Tr}\left\{ \boldsymbol{I} . \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \boldsymbol{I} \right\}_{t=0}. \quad (45)$$

Les traces se calculent dans la représentation $|i>$ en utilisant de façon répétée l'équation du mouvement déduite de (44)

$$\frac{d}{dt} \boldsymbol{I} = \frac{i}{\hbar} [\varkappa, \boldsymbol{I}]. \quad (46)$$

Au voisinage de $x = 1$ la contribution des amas finis étant négligeable, on peut postuler avec sécurité que $\sigma(\omega)$ est uen courbe continue. Si plus spécifiquement on prend une forme de Lorentz tronquée ($\sigma \cong \tau(1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}$ pour $|\omega| < \omega_c$ et nulle au delà), on trouve par l'étude des moments d'ordre 2 et 4, pour un cubique simple

$$k\, \omega_c = 6{,}48$$

$$\tau = 0{,}34\, \hbar \frac{1}{y}. \quad (47)$$

(Rappelons encore que notre unité d'énergie est l'élément de matrice de $\varkappa$ entre deux sites voisins.) L'intérêt de τ vient de ce qu'il représente une

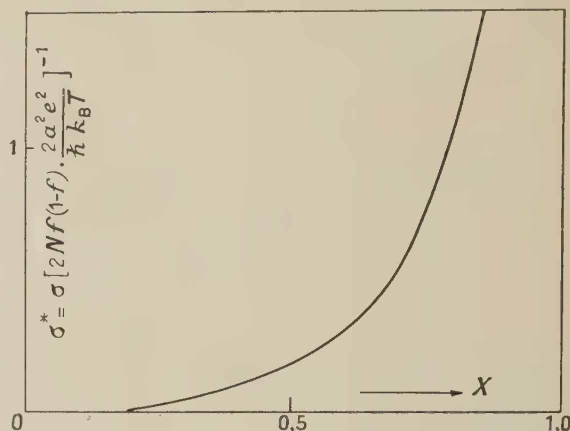


Fig. 7.

moyenne des temps de relaxation sur l'ensemble des niveaux. Aux concentrations intermédiaires, on doit, ici encore, éliminer le spectre discret par les mêmes méthodes. Le résultat d'un tel calcul (fait à la première approximation) est représenté sur la figure 5. Les valeurs numériques sont imprécises, mais l'aspect général doit être retenu, et en particulier l'annulation pour $x = x_c$.

VI. **Conclusions.** — La propriété la plus remarquable exhibée par notre modèle est l'existence d'une concentration critique x_c qui résulte d'un effet purement géométrique, et qui sépare un domaine « macromoléculaire ». On retrouverait le même phénomène dans tous les cas tridimensionnels pourvu que la portée des couplages entre atomes actifs soit finie (x_c étant d'autant plus faible que cette portée est grande).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux d'Anderson [6] relatifs à une situation beaucoup plus générale. Le modèle d'Anderson diffère du nôtre en particulier par le fait que les niveaux des atomes A isolés sont supposés eux-mêmes aléatoires. L'exemple (schématisé à l'extrême) que nous avons choisi, permet de se faire une image correcte de l'existence d'une concentration critique et du comportement en deçà et au delà de cette concentration. L'existence d'un seuil critique pour les amas infinis a aussi été envisagée par Broadbent et Hammersley [7], dans une situation voisine où ce sont les couplages entre atomes qui sont aléatoires et non leur répartition.

Transposés à notre situation, leurs théorèmes permettent d'écrire

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{L} N_{nn}(R_i) = e^{Kn+0(n)} \qquad (48)$$

$$x_c \geqslant e^{-K}.$$

Du point de vue de l'analyse combinatoire, la confrontation de la méthode « optique » de la section II avec la méthode de trace de la section IV, conduit à des résultats remarquables, que nous résumons dans l'appendice.

Enfin, pour en revenir aux problèmes physiques qui nous ont servi de point de départ, nous pouvons formuler les remarques suivantes :

1) Lorsque les atomes A sont des porteurs de moments magnétiques couplés ferromagnétiquement, le spectre des ondes de spin se déforme au fur et à mesure que l'on ajoute des atomes B, puis disparaît pour $x = x_c$. Pour $x < x_c$, le système se comporte comme une collection d'amas finis d'atomes A et sa fonction de partition est donc une fonction régulière de la température : il n'y a pas de point de Curie bien défini dans ce domaine.

2) Lorsque les atomes A forment une bande d'impuretés dans un semi-conducteur comme *Ge* ou *Si*, il est tentant de relier x_c à la concentration critique qui apparaît aux basses températures pour leur conductivité et pour le temps de relaxation spin réseau [8], [9]. (L'interprétation de cette dernière propriété repose sur le fait que des électrons itinérants subissent plus fortement l'action perturbatrice du réseau que des électrons liés à des atomes A isolés [10].)

Toutefois, nous ne pensons pas que ce problème puisse être résolu sans tenir compte des corrélations de Coulomb entre porteurs, qui ont été négligées ici sans justification, et qui pourraient bloquer la conductivité statique dans un domaine où celle-ci serait « géométriquement permise » [11].

Nous voudrions enfin remercier les Prs J. Friedel et A. Herpin pour plusieurs discussions sur ces questions, et le Dr P. W. Anderson qui a eu l'amabilité de nous transmettre son manuscrit avant publication. Nous remercions d'autre part, Mme Pillard et M. Grandidier qui ont effectué les calculs numériques.

Appendice 1. — Nous montrons ici comment l'approximation « optique » de la section II détermine certaines propriétés purement combinatoires des chemins tracés sur le réseau. Dans le domaine de validité de cette approximation, et pour les ordres inférieurs à Y^z, on peut associer à chaque vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ (d'énergie $E(\boldsymbol{k})$ dans le cristal A pur) une énergie perturbée $E_1(\boldsymbol{k})$, et l'on a d'après (36)

$$\bar{\bar{x}}_1^n = \sum_p N_{np}(0)\, x^p = V_0(2\pi)^{-3} \int_{\text{zone}} \mathrm{d}_3\, m E_1^n(\boldsymbol{m}). \qquad (48)$$

Pour $x = 1$, (48) restitue une formule classique de marche aléatoire. Si l'on prend la dérivée logarithmique de (48) on trouve :

$$\bar{p}_n = \frac{\sum_p N_{np}(0)\, p}{\sum_p N_{np}(0)} = n \frac{\int_{\text{zone}} \mathrm{d}_3\, m\, E^n(\boldsymbol{m}) \left[\frac{\partial}{\partial x} \alpha n\, E_1(\boldsymbol{m})\right]_{x=1}}{\int_{\text{zone}} \mathrm{d}_3\, m\, E^n(\boldsymbol{m})}. \qquad (49)$$

Pour $n \to \infty$ seules interviennent dans (49) les valeurs extrêmales de $|E(\boldsymbol{m})|$ qui sont

$$|E(\boldsymbol{m})| = E(0) = Z.$$

Nous nous limitons aux réseaux où ces valeurs ne sont obtenues qu'en un point de la zone (ex. : cfc) ou en des points de propriétés équivalentes à un changement de signe pour E (ex. : c. s.). On a alors

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\bar{p}_n = \frac{1}{E(0)} \left[\frac{\partial}{\partial x} E_1(0)\right]_{x=1} = -\frac{K(Z)}{Z} \qquad (50)$$

où nous avons fait usage de (20). On peut calculer numériquement l'intégrale (21) qui conduit à $K(E)$. On trouve ainsi que (50) prend la valeur 0.702 pour un cubique simple.

Appendice 2. — On peut se demander si x_c n'est pas toujours égal à 1, c'est-à-dire si, dès qu'il existe un faible pourcentage d'atome B, les atomes A ne forment plus que des amas finis (quoique très grands).

En fait ceci n'a lieu que pour la chaîne linéaire. Soient en effet deux atomes A situés aux nœuds (i) et (j) d'un réseau à 2 dimensions, ou plus. Dans un domaine fini de concentrations $x < 1$, la probabilité ϖ pour que ces deux atomes appartiennent à un même amas n'est pas nulle, même lorsque (i) et (j) sont arbitrairement éloignés. Nous résumerons ici la démonstration de cette propriété sur le réseau carré plan. Soit $(i_1)\,(i_2)\,\ldots\,(i_N)$ le (ou l'un des) plus court chemin reliant (i) et (j). Pour que (i) et (j) soient isolés, il faut que (i) soit entouré d'une « enveloppe » d'atomes B n'enfermant pas (j) ou réciproquement, ou qu'ils soient séparés par une même « enveloppe » d'atomes B de rang infini. De telles enveloppes forment elle-mêmes des amas d'atomes B, au sens généralisé (couplages entre premiers ou seconds voisins dans notre cas). Chacune d'elles coupe le chemin $(i_1)\,\ldots\,(i_N)$ en au moins un point (i_p). Soit θ_p la probabilité pour

que (i_p) fasse partie d'une telle enveloppe. On a

$$1 - w < \sum_1^N \theta_p.$$

Toutes les enveloppes passant pas (i_p) ont un rang supérieur à $r(p)$, où r est le plus petit des nombres p et $N - p$. Donc θ_p est inférieur à la probabilité pour que (i_p) appartienne à un amas généralisé quelconque d'atomes B, de rang supérieur ou égal à $r(p)$. Par extension des raisonnements de la section III, on montre que

$$\theta_p < \frac{(\alpha y)^r}{1 - \alpha y}$$

où α est un nombre caractéristique du réseau. Par conséquent

$$1 - W < \frac{2}{(1 - \alpha y)^2} [\alpha y - (\alpha y)^{N/2}]$$

$$W > 1 - \frac{2\alpha y}{(1 - \alpha y)^2}$$

quel que soit N. Par exemple pour $y < \frac{1}{4\alpha}$, w est supérieur à $1/q$. On pourrait évidemment, tout au long du calcul, chercher des majorantes plus serrées.

Manuscrit reçu le 7 février 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Watson (K. M.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 575.
[2] Lippman (B.) et Sehwinger (J.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 669.
[3] Friedel (J.), *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153.
[4] De Witt (B. S.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1565.
[5] Kubo (R.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1274.
[6] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1492.
[7] Broadbent (S. R.) et Hammersley (J. M.), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1957, **53**, 629.
[8] Conwell (E. M.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 51.
[9] Feher (G.), Flecher (R. C.) et Gore (E. A.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 784.
[10] Bardeen (J.), Pines (D.) et Slichter (C.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 489.
[11] Mott (N. F.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1356.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION MULTIPLE COHÉRENTE DE LA LUMIÈRE DE RÉSONANCE OPTIQUE. APPLICATION AU NIVEAU 6 $^3P_1$ DU MERCURE.

II. ÉTUDE THÉORIQUE.

(2e partie)

Par J. P. BARRAT,
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Résumé. — On applique au cas des $\mathcal{N}$ atomes d'une vapeur les résultats obtenus dans une publication précédente sur le problème de la diffusion multiple de la lumière de résonance optique. On résoud les équations d'évolution des amplitudes de probabilité des états excités par approximations successives par rapport aux termes de couplage représentant la diffusion multiple. Des approximations d'ordre géométrique permettent de sommer les séries obtenues et d'exprimer les résultats en fonction d'un seul paramètre x ; x représente la probabilité pour qu'un photon émis par un des $\mathcal{N}$ atomes soit réabsorbé par un autre avant de sortir de la cellule à résonance. La durée de vie apparente du niveaux excité (« durée de cohérence »), le taux de polarisation de la lumière de résonance, le temps d'emprisonnement du rayonnement sont exprimés en fonction de x pour les différents sous-niveaux hyperfins des isotopes du mercure. On discute enfin les diverses approximations faites dans le calcul.

Abstract. — The results obtained in a preceding paper on the problem of multiple scattering of resonance radiation are applied to the case of $\mathcal{N}$ atoms in a vapor. The equations governing the time variation of the probability amplitudes of the excited states are solved by successive approximations with respect to the coupling terms representing multiple scattering. By using geometrical approximations, the series obtained are summed up and the results are expressed as functions of a single parameter x ; x represents the probability for a photon emitted by one of the $\mathcal{N}$ atoms being absorbed by another before escaping from the resonance cell. The apparent lifetime (" coherence time ") of the excited level, the degree of polarization of the resonance light, the imprisonment time of the radiation are expressed as functions of x, for the different hyperfine levels of the mercury isotopes. Various approximations made in the calculation are also discussed.

Dans une publication antérieure [1], nous avons exposé la méthode utilisée pour traiter le problème de la résonance optique, dans le cas d'un atome isolé, puis de 2 atomes. Nous généralisons ici au cas des $\mathcal{N}$ atomes d'une vapeur. Les notations et hypothèses sont les mêmes que dans la référence 1, à laquelle le lecteur est prié de se rapporter.

1. Cas général d'un système de $\mathcal{N}$ atomes. —

A) NOTATIONS ET ÉQUATIONS DU PROBLÈME. — Les atomes seront numérotés 1, 2 ... $\mathcal{N}$, et leurs positions à l'instant 0 seront les points $\boldsymbol{R}_1$, $\boldsymbol{R}_2 \ldots \boldsymbol{R}_{\mathcal{N}}$; leurs vitesses seront $\boldsymbol{V}_1, \ldots, \boldsymbol{V}_{\mathcal{N}}$. On définira de même qu'en I,3, c, les vecteurs à $2F+1$ éléments, $A[1\mu_1, \ldots ; ne ; \ldots, \mathcal{N}, \mu_{\mathcal{N}} ; t]$ dont les composantes sur les vecteurs de base $|m_n>$ de l'espace à $2F+1$ dimensions utilisé sont $a[1, \mu_1 ; \ldots ; n, m_n ; \ldots \mathcal{N}, \mu_{\mathcal{N}} ; t]$, amplitudes de probabilité (au facteur $e^{i(m_n\omega+\mu_1\omega_f+\ldots\mu_{\mathcal{N}}\omega_f)t}$ près) pour que tous les atomes soient dans les sous-niveaux $\mu_1 \ldots \mu_{\mathcal{N}}$, de l'état fondamental, sauf le n ième, qui est dans le sous-niveau m_n de l'état excité. Les équations d'évolution de ces vecteurs sont obtenues comme dans le problème à 2 atomes :

$$\frac{i\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A[1\mu_1, \ldots ne, \ldots \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}} ; t]$$
$$= \left[\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2} + \mathcal{H}\right] A[1\mu_1, \ldots ne, \ldots \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}} ; t]$$
$$+ i \sum_{n'\mu_n} C(n', \mu_{n'} ; n, \mu_n ; t)$$
$$e^{ia_{n'n}t} A[1\mu_1 \ldots, n\mu_n \ldots n'e \ldots \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}} ; t] \quad \text{(II,1)}$$

les C étant définis comme dans l'équation (I,48) (1).

B) MÉTHODE DE RÉSOLUTION DES ÉQUATIONS (II,1). — Il est naturellement impossible de résoudre sans approximations le système des équations (II,1). Pour obtenir une solution approchée, nous utiliserons le fait que l'ordre de grandeur des coefficients des matrices C est $\Gamma/k_0 R$, où R désigne la distance entre 2 atomes arbitraires, alors que les coefficients de la matrice $\mathcal{H}$ sont de l'ordre de Γ dans les cas intéressants. Or $k_0 R$ a été supposé

(1) Les équations de la référence 1 sont précédées de I, de celles cette publication de II.

grand devant 1 (I,39). Le couplage entre les divers vecteurs A apparaît donc comme une perturbation. Nous ferons un développement en série par rapport à ces termes, en résolvant les équations (II,1) par approximations successives et en prenant comme état initial, celui dans lequel tous les vecteurs A sont nuls, sauf l'un d'eux, $A(1, \mu_1, \ldots n_0 e \ldots ; 0)$ (c'est-à-dire qu'on suppose l'atome n_0 excité à l'instant initial). Chaque vecteur A est une somme de contributions $A^{(p)}$ de même argument, correspondant à l'ordre p dans la méthode d'approximations successives :

$$A^{(p)}[1\mu_1 \ldots, n_0 \mu_{n_0} \ldots, n_1 \mu_{n_1}, \ldots ; n_{p-1} \mu_{n_{p-1}}, n_p e ; \ldots ; t$$
$$= \sum_{n_1 \ldots n_{p-1}} e^{-i\left(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2} + \mathcal{H}\right)t}$$
$$\times \int_0^t dt_p \int_0^{t_p} dt_{p-1} \ldots \int_0^{t_2} dt_1\, e^{i\mathcal{H}t_p}\, e^{ia_{n_{p-1}n_p}t_p}$$
$$C(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}} ; n_p, \mu'_{n_p} ; t_p)\, e^{-i\mathcal{H}t_p}$$
$$e^{i\mathcal{H}t_{p-1}}\, e^{ia_{n_{p-2}n_{p-1}}t_{p-1}}$$
$$C(n_{p-2}, \mu_{n_{p-2}} ; n_{p-1}, \mu'_{n_{p-1}} ; t_{p-1})\, e^{-i\mathcal{H}t_{p-1}}$$
$$\times e^{i\mathcal{H}t_1}\, e^{ia_{n_0n_1}t_1}\, C(n_0, \mu_{n_0} ; n_1, \mu'_{n_1} ; t_1)\, e^{-i\mathcal{H}t_1}$$
$$A(1, \mu_1, \ldots ; n_0 e \ldots ; n_1, \mu'_{n_1}, \ldots n_p, \mu'_{n_p} ; \ldots ; 0). \qquad \text{(II,2)}$$

L'interprétation physique d'un tel terme est claire : l'état $|1\mu_1, \ldots, n_0, \mu_{n_0}, \ldots \mu_{n_1} \ldots n_{p-1} \mu_{n_{p-1}} \ldots n_p e \ldots >$ est obtenu à partir de l'état initial $1\mu_1 \ldots, n_0 e \ldots, n_1 \mu'_{n_1} \ldots, n_{p-1} \mu'_{n_{p-1}} \ldots, n_p \mu'_{n_p}, \ldots >$ par l'intermédiaire de p passages d'un photon d'un atome à un autre, constituant ce que nous appellerons un *chemin*. Ce chemin conduit le photon successivement de l'atome n_0 à l'atome n_1, de l'atome n_1 à l'atome $n_2 \ldots$ de l'atome n_{p-1} à l'atome n_p ; après diffusion du photon, ces atomes sont passés des sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental $\mu'_{n_1}\, \mu'_{n_2} \ldots \mu'_{n_{p-1}}$ aux sous-niveaux $\mu_{n_1}, \mu_{n_2} \ldots \mu_{n_{p-1}}$ respectivement. La valeur de $A^{(p)}$ s'obtient en sommant sur tous les chemins possibles. Nous aurons pratiquement besoin des grandeurs

$$\sum_n \sum_{\substack{\mu_1 \ldots \mu_{n-1} \\ \mu_{n+1} \ldots \mu_{\mathcal{N}}}} a_{1,\mu_1, \ldots n-1, \mu_{n-1}; n, m; \ldots \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}}(t)\; a^*_{1\mu_1, \ldots, n-1, \mu_{n-1}; n, m'; \ldots \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}}(t)$$

qui sont les éléments (m, m') de la matrice densité $\rho(t)$ représentant l'état d'excitation de l'ensemble du système, définie par

$$\rho(t) = \sum_n \sum_{\substack{\mu_1 \ldots \mu_{n-1} \\ \mu_{n+1} \ldots \mu_{\mathcal{N}}}} |A(1\mu_1 \ldots, ne, \ldots ; t) > < A^*(1\mu_1, \ldots ne, \ldots ; t). \qquad \text{(II,3)}$$

En principe la valeur de A doit être obtenue en sommant tous les $A^{(p)}$ de même argument. Chaque $A^{(p)}$ est lui-même la somme d'un grand nombre de termes, correspondant à tous les chemins possibles d'ordre p qui font passer le système d'un même état initial à un même état final. Si l'on effectue ce développement, l'expression (II,3) est la somme de termes de 2 sortes : les uns, qui seront dits « carrés », sont des produits de 2 facteurs complexes conjugués l'un de l'autre correspondant au même chemin, les autres, qui seront dits « rectangles » correspondent à l'interférence entre les contributions de 2 chemins différents. Or chaque terme de (II,2) contient un facteur de phase dû aux exponentielles $e^{ik_0R_{nn'}}$ qui figurent dans les matrices C définies par (I,48) ; ces facteurs de phase disparaissent dans les termes « carrés », mais subsistent en général dans les termes « rectangles » lorsque le chemin suivi par le photon n'a pas la particularité que nous envisagerons plus loin. L'hypothèse selon laquelle $k_0 R_{nn'} \gg 1$ implique une variation très rapide et aléatoire de ces facteurs d'un terme d'interférence à un autre, puisque les atomes sont disposés au hasard. Nous admettrons qu'il en résulte l'annulation en moyenne des effets d'interférence entre les contributions de différents chemins. Nous ne calculerons donc que les termes « carrés » et nous sommerons ensuite sur tous les chemins possibles et sur tous les ordres possibles.

Toutefois, il existe des termes d'interférence non négligeables entre la contribution d'ordre p d'un chemin C et la contribution d'ordre $p + q$ d'un chemin C', si ces 2 chemins ont la particularité suivante : le chemin C' comporte tous les atomes du chemin C et dans le même ordre, mais il existe en outre q atomes dans le chemin C' qui sont placés entre 2 atomes A et B du chemin C et par lesquels le photon est diffusé sans modifier leurs sous-niveaux Zeeman dans l'état fondamental. De plus, il faut que ces q atomes soient suffisamment près

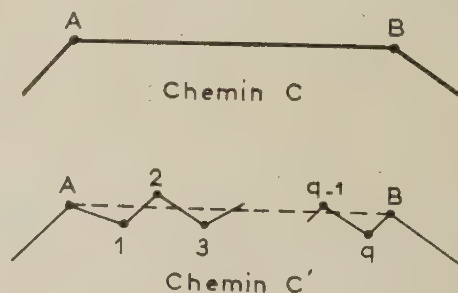


FIG. 6.

de la droite AB et situés dans leur ordre de succession 1, 2 ... q près de cette droite, de sorte que les facteurs de phase $e^{ik_0R_{AB}}$ et $e^{ik_0(R_{A1}+R_{12}+\ldots+R_{qB})}$ ne diffèrent pratiquement pas (cf. *fig. II*,1). Il faut pour cela que

$$|R_{A1} + R_{12} + \ldots + R_{qB} - R_{AB}| \ll 2\pi/k_0 = \Lambda \qquad \text{(II,4)}$$

longueur d'onde du rayonnement optique de résonance. Inversement, à chaque chemin C dans lequel

on ne peut pas trouver 3 atomes consécutifs alignés, on peut faire correspondre une infinité de chemins analogues à C' ; la différence entre ce chemin C et les chemins C' consiste en q atomes placés entre les atomes 0 et A du chemin C, q' entre les atomes A et B, etc... Il est clair qu'on pourra rendre compte de l'effet d'interférence en sommant les amplitudes A correspondant à tous les chemins C' associés à un chemin C déterminé ; ce calcul fait l'objet du paragraphe C suivant. Ensuite, nous sommerons tous les termes « carrés » de l'expression (II,3) dus à tous les chemins C possibles, en tenant compte dans ce dernier calcul de l'effet des chemins C' associés aux chemins C. L'approximation consistant à tenir compte des interférences des termes correspondant aux chemins C' et non de celles dues aux termes correspondant aux chemins C n'est autre que l'approximation dite « de la phase stationnaire » utilisée par L. I. Schiff [2] pour améliorer l'approximation de Born dans les problèmes de diffusion aux hautes énergies ; nous aurons à utiliser l'un de ses résultats.

A ce point du calcul, il importe de noter ce qui maintient dans notre formalisme la *cohérence* nécessaire pour expliquer l'affinement des raies de résonance magnétique. Il ne s'agit pas de la cohérence entre les contributions des divers chemins C, puisqu'en général on néglige l'effet de leur interférence. Mais il s'agit de la cohérence entre les coefficients a qui sont les composantes des vecteurs A. Lors du calcul de la contribution (II,3) d'un chemin C, nous ne raisonnons à aucun moment en termes de *populations* de niveaux ou d'*intensités* lumineuses ; tout le calcul est mené au moyen des *amplitudes de probabilité* a', liées entre elles par la matrice $\mathcal{H}$ lorsqu'elles correspondent à l'excitation d'un même atome (d'où les transitions induites par la radiofréquence) et par les matrices C lorsqu'elles correspondent à l'excitation d'atomes différents (passage de l'excitation d'un atome à un autre par l'intermédiaire du champ de rayonnement, c'est-à-dire par diffusion multiple). C'est en cela que le calcul exposé ici diffère d'une interprétation simpliste ne tenant pas compte de la cohérence [3], et c'est grâce à ces effets de cohérence qu'il permet de comprendre les phénomènes observés expérimentalement.

C) Calcul de l'effet des chemins C'. — Si les chemins C' ne diffèrent d'un chemin C que par q atomes placés entre 2 atomes A et B, le calcul de l'expression (II,2) jusqu'à l'atome A sera le même et donnera la contribution $\Phi_{OA}(t)$ pour les 2 sortes de chemins. De A à B, le calcul sur le chemin C donne :

$$C = \int_0^t e^{i\mathcal{H}t'} e^{ia_{AB}t'} C(A, \mu_A ; B, \mu'_B ; t') e^{-i\mathcal{H}t'} \Phi_{OA}(t') \, dt' \tag{II,5}$$

et sur les chemins C' :

$$C' = \sum_{1\ldots q} \int_0^t dt_{q+1} \int_0^{t_{q+1}} dt_q \ldots \int_0^{t_2} dt_1 \, e^{i\mathcal{H}t_{q+1}} e^{ia_{qB}t_{q+1}} C(q, \mu_q ; B, \mu'_B ; t_{q+1}) e^{-i\mathcal{H}t_{q+1}} \times e^{i\mathcal{H}t_q} e^{ia_{q-1,q}t_q} C(q-1, \mu_{q-1} ; q, \mu_q ; t_q) e^{-i\mathcal{H}t_q} \ldots \times e^{i\mathcal{H}t_1} e^{ia_{A1}t_1} C(A, \mu_A ; 1, \mu_1 ; t_1) e^{-i\mathcal{H}t_1} \Phi_{OA}(t_1). \tag{II,6}$$

Nous poserons dans ce qui suit :

$$\mathcal{O}(1, \mu_1 ; 2, \mu_2 ; t) = \frac{4k_0 R_{12}}{3i\Gamma e^{ik_0R_{12}}} C(1, \mu_1, 2, \mu_2 ; t). \tag{II,7}$$

L'équation (II,6) prend alors la forme

$$C' = \left(\frac{3i\Gamma}{4}\right)^{q+1} \sum_{1\ldots q} \frac{e^{ik_0(R_{A1}+\ldots+R_{qB})}}{k_0^{q+1} R_{A1} \ldots R_{qB}} \int_0^t dt_{q+1} \int_0^{t_{q+1}} dt_q \ldots \int_0^{t_2} dt_1 \, e^{i\mathcal{H}t_{q+1}} e^{ia_{qB}t_{q+1}} \mathcal{O}(q, \mu_q ; B, \mu'_B ; t_{q+1}) e^{-i\mathcal{H}t_{q+1}} \ldots \times e^{i\mathcal{H}t_1} e^{ia_{A1}t_1} \mathcal{O}(A, \mu_A ; 1, \mu_1 ; t_1) e^{-i\mathcal{H}t_1} \Phi_{OA}(t_1). \tag{II,8}$$

On sait *a priori* d'après le raisonnement fait en B) que les seuls atomes 1, 2 ... q qui peuvent apporter une contribution importante sont presque alignés sur le segment AB, dans l'ordre 1, 2 ... q. Nous pourrons donc effectuer la sommation sur tous les chemins C' possibles comme si les atomes étaient ainsi effectivement alignés, sauf en ce qui concerne le facteur

$$\frac{e^{ik_0(R_{A_1}+\ldots R_{qB})}}{k_0^{q+1} R_{A1} \ldots R_{qB}}.$$

Ce dernier facteur sera ensuite intégré comme si les atomes étaient répartis uniformément dans l'espace avec une densité N par unité de volume (méthode analogue à la méthode du col).

Nous remplacerons les diverses sommations par des intégrations, étant donné la forte densité d'atomes dans le volume envisagé ($N \sim 10^{10}$ à 10^{14} atomes par cm³). Nous admettrons, pour simplifier, que tous les atomes sont animés de la même vitesse v que nous prendrons égale à la vitesse quadratique moyenne. On montre en appendice n° 1 que la sommation sur toutes les orientations possibles des vitesses revient à effectuer l'intégration

$$\frac{1}{(2k_0 v)^q} \int \ldots \int da_{A1} \, da_{12} \ldots da_{q-1q}.$$

On tient compte en outre du fait que pour des atomes alignés

$$a_{qB} = a_{AB} - (a_{A1} + a_{12} + \ldots + a_{q-1q}).$$

L'intégrale à évaluer donnant la moyenne de C' sur la vitesse des atomes 1, 2 ... q, est alors

$$\frac{1}{(2k_0 v)^q} \int \ldots \int da_{A1} \ldots da_{q-1q} \, e^{ia_{AB}t_{q+1}} e^{ia_{A1}(t_1-t_{q+1})} e^{ia_{12}(t_2-t_{q+1})} \ldots e^{ia_{q-1q}(t_q-t_{q+1})}$$
$$= \lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{(k_0 v)^q} e^{ia_{AB}t_{q+1}} \frac{\sin \alpha(t_1 - t_{q+1})}{t_1 - t_{q+1}} \ldots \frac{\sin \alpha(t_q - t_{q+1})}{t_q - t_{q+1}}.$$

L'intégrale qui reste à effectuer sur $t_1, t_2 \dots t_{q+1}$ est calculée au moyen du changement de variables :

$$\begin{cases} t_{q+1} - t_1 = u_1 \\ t_{q+1} - t_2 = u_2 \\ \dots\dots\dots\dots \\ t_{q+1} - t_q = u_q. \end{cases}$$

Elle prend la forme, en représentant par G tout ce qui dépend de $t_1 \dots t_{q+1}$:

$$\lim_{\alpha\to\infty} \int_0^t \mathrm{d}t_{q+1} \int_0^{t_{q+1}} \mathrm{d}u_1 \int_0^{u_1} \mathrm{d}u_2 \dots \int_0^{u_{q-1}} \mathrm{d}u_q \frac{1}{(k_0 v)^q} \mathrm{e}^{ia_{AB}t_{q+1}} \frac{\sin \alpha u_1}{u_1} \dots \frac{\sin \alpha u_q}{u_q}$$
$$\times G(t_{q+1} - u_1, t_{q+1} - u_2, \dots, t_{q+1} - u_q, t_{q+1})$$
$$= \left(\frac{\pi}{2k_0 v}\right)^q \int_0^t \mathrm{d}t_{q+1} \mathrm{e}^{ia_{AB}t_{q+1}} G(t_{q+1}, t_{q+1}, \dots t_{q+1}). \tag{II,9}$$

En utilisant ce résultat, on trouve :

$$C' = \frac{3i\Gamma}{4}\left(\frac{3i\pi}{8k_0 v}\right)^q \sum_{1\dots q} \frac{\mathrm{e}^{ik_0(R_{A1}+\dots+R_{qB})}}{k_0^{q+1} R_{A1} \dots R_{qB}}$$
$$\int_0^t \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{ia_{AB}t'} \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t'} \times \mathcal{O}(q, \mu_q ; B, \mu'_B ; t') \, \mathcal{O}(q-1, \mu_{q-1} ; q, \mu_q ; t')$$
$$\dots \mathcal{O}(A, \mu_A ; 1, \mu_1 ; t') \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t'} \Phi_{OA}(t'). \tag{II,10}$$

La sommation ne porte plus que sur les positions des atomes puisque la moyenne sur les vitesses a été effectuée. Si l'on admet une répartition uniforme des atomes entre les sous-niveaux de l'état fondamental, on doit également faire la moyenne sur $\mu_1, \mu_2, \dots \mu_q$. En revenant aux définitions (I,48) et (II,7), on peut montrer (cf. appendice n° 2) que cette moyenne donne pour le produit des opérateurs $\mathcal{O}$ de l'expression (II,10) le résultat

$$\left[\frac{2F+1}{3(2I+1)}\right]^q \mathcal{O}(A, \mu_A ; B, \mu'_B ; t').$$

Enfin l'intégration sur les positions des atomes (cf. réf. 1, appendice n° 5 et réf. 2*a*), appendice B) conduit, en négligeant des termes d'ordre supérieur en $\dfrac{1}{k_0 R_{AB}}$ au facteur

$$\frac{1}{q!}\left(\frac{i\,2\pi\,NR_{AB}}{k_0}\right)^q \frac{\mathrm{e}^{ik_0R_{AB}}}{k_0 R_{AB}}.$$

Ainsi, l'expression C' vaut :

$$C' = \frac{1}{q!}\frac{3i\Gamma}{4}\left[\frac{-\pi^2}{2} \times \frac{2F+1}{2I+1} \times \frac{N\Gamma R_{AB}}{2k_0^3 v}\right]^q \frac{\mathrm{e}^{ik_0R_{AB}}}{k_0 R_{AB}}$$
$$\times \int_0^t \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{ia_{AB}t'} \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t'} \mathcal{O}(A, \mu_A ; B, \mu'_B ; t') \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t'} \Phi_{OA}(t')$$
$$= \frac{1}{q!}\left(-\frac{\pi^2}{2} \times \frac{2F+1}{2I+1} \times \frac{N\Gamma R_{AB}}{2k_0^3 v}\right)^q C \tag{II,11}$$

C étant donné par (II,5). Si on ajoute toutes les contributions C' correspondant à tous les ordres q, on trouve enfin

$$\sum_q C' = \mathrm{e}^{-KNR_{AB}} C \tag{II,12}$$

en posant

$$K = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{2F+1}{2I+1} \times \frac{\Gamma}{k_0^3 v}. \tag{II,13}$$

L'interprétation physique de ce résultat est claire : le seul effet de l'ensemble des chemins C' est de modifier le résultats du calcul de la contribution du chemin C par le facteur $\mathrm{e}^{-KNR_{AB}}$ qui traduit l'absorption du rayonnement par les atomes qui se trouvent entre les atomes A et B. Si l'on envisage non plus seulement les chemins C' particuliers précédents, mais tous les chemins C' possibles associés à un chemin C déterminé, il suffira pour en tenir compte de remplacer dans le calcul les matrices $C(1\mu_1 ; 2\mu_2 ; t)$ par les matrices

$$C'(1, \mu_1 ; 2, \mu_2 ; t) = \mathrm{e}^{-KNR_{12}} C(1, \mu_1 ; 2, \mu_2 ; t). \tag{II,14}$$

C'est ainsi que le calcul sera mené par la suite.

D) Détermination de la matrice densité $\rho(t)$. Nous devons maintenant évaluer l'expression (II,3) au moyen du développement (II,2), en remplaçant les matrices C par les matrices C' définies par (II,14) et en ne calculant que les termes « carrés ». Nous effectuerons la sommation sur les p atomes du chemin C en intégrant d'abord sur les coefficients $a_{n_0n_1}$, $a_{n_1n_2}$ ... avec le poids $\dfrac{1}{(2k_0 v)^p}$ (moyenne sur les vitesses relatives possibles, cf. appendice n° 1).

Les divers termes ont la forme

$$\frac{1}{(2k_0 v)^p}\int \dots \int \mathrm{d}a_{n_{p-1}n_p} \dots \mathrm{d}a_{n_0n_1} \int_0^t \mathrm{d}t_p \int_0^{t_p} \mathrm{d}t_{p-1}$$
$$\dots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t'_p \dots \int_0^{t'_2} \mathrm{d}t'_1 \mathrm{e}^{ia_{n_{p-1}n_p}(t_p - t'_p)}$$
$$\dots \mathrm{e}^{ia_{n_0n_1}(t_1 - t'_1)} \times H(t_1, t_2 \dots t_p ; t'_1, t'_2 \dots ; t_p)$$
$$\simeq \left(\frac{\pi}{k_0 v}\right)^p \int_0^t \mathrm{d}t_p \int_0^t \mathrm{d}t'_p \dots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 \int_0^{t'_2} \mathrm{d}t'_1$$
$$\delta(t_p - t'_p) \dots \delta(t_1 - t'_1) H(t_1 \dots t_p ; t'_1 \dots t'_p)$$
$$= \left(\frac{\pi}{k_0 v}\right)^p \int_0^t \mathrm{d}t_p \dots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 H(t_1 \dots t_p ; t_1 \dots t_p).$$

En particulier, le terme « carré » représentant p diffusions successives, après moyenne sur les vitesses possibles, donne d'après (II,2) :

$$\left(\frac{\pi}{k_0 v}\right)^p \mathrm{e}^{-\Gamma t} \int_0^t \mathrm{d}t_p \dots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}(t-t_p)} C'(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}} ; n_p, \mu'_{n_p} ; t_p)$$
$$\dots \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t_1} |A(1, \mu_1 ; \dots n_0 e \dots ; 0)\rangle \langle A^*(1, \mu_1, \dots n_0 e \dots ; 0)| \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t_1}$$
$$\dots C'^*(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}} ; n_p, \mu'_{n_p} ; t_p) \mathrm{e}^{i\mathcal{H}(t-t_p)}. \tag{II,15}$$

Il reste à faire la somme de ces résultats sur toutes les positions possibles des atomes, c'est-à-dire à intégrer (II,15) avec l'élément d'intégration

$$N^p \int \ldots \int \mathrm{d}\boldsymbol{R}_{n_{p-1}n_p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{R}_{n_{p-2}n_{p-1}} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{R}_{n_0n_1}.$$

Puis on doit effectuer la moyenne sur les valeurs initiales des μ ($\mu'_{n_1}, \mu'_{n_2} \ldots \mu'_{n_p}$) et la sommation sur les valeurs finales ($\mu_{n_0}, \mu_{n_1}, \ldots \mu_{n_{p-1}}$), ce qui conduit à calculer

$$\frac{1}{(2I+1)\,p} \times \sum_{\substack{\mu'_{n_1}\ldots\mu'_{n_p} \\ \mu_{n_0}\ldots\mu_{n_{p-1}}}}.$$

L'intégrale à faire sur les positions des atomes comporte une intégration sur les angles des vecteurs $\boldsymbol{R}$, puis une intégration sur leurs modules. Celle-ci conduit à calculer

$$\int \frac{9}{16}\, \frac{\Gamma^2}{(k_0\,R)^2}\, \mathrm{e}^{-2KNR}\, R^2\, \mathrm{d}R,$$

R étant la distance entre 2 atomes consécutifs des chemins C d'ordre p possibles. *A priori*, dans une cellule de forme quelconque contenant les atomes, la limite supérieure de chacune des intégrations sur $R_{n_{p-1}n_p}$, $R_{n_{p-1}n_{p-2}}$, $\ldots$ $R_{n_0n_1}$ dépend de la position des atomes n_{p-1}, n_{p-2} $\ldots$ n_0 respectivement et des angles polaires des vecteurs $\boldsymbol{R}_{n_{p-1}n_p}$, $\boldsymbol{R}_{n_{p-2}n_{p-1}}$, $\ldots$ $\boldsymbol{R}_{n_0n_1}$. En effet, 2 atomes placés à des positions différentes dans la cellule ne sont pas à la même distance des parois qui fixent la limite supérieure d'intégration. Toutefois, la seule façon de poursuivre le calcul est de supposer qu'une bonne approximation consiste à donner une valeur fixe L à la borne supérieure de l'intégrale, indépendante des paramètres précédemment cités. Cela revient à dire que l'on fait le calcul comme si chaque atome était placé de manière identique par rapport aux parois de la cellule ; en fait, chaque atome serait le centre d'une sphère de rayon L formée par les parois. Cette approximation est évidemment grossière ; elle doit être d'autant plus valable que les dimensions de la cellule sont plus grandes devant la longueur de diffusion moyenne des photons, c'est-à-dire que la pression de vapeur est plus grande. Les résultats obtenus ainsi ne sont pas en désaccord trop grossier avec l'expérience. Cette approximation conduit en tout cas à remplacer les intégrales sur les modules des vecteurs $\boldsymbol{R}$ par le facteur

$$\left[\frac{9}{16}\,\frac{\Gamma^2}{k_0^2}\,\frac{1-\mathrm{e}^{-2KNL}}{2KN}\right]^p = \left[\frac{9}{8\pi^2}\,\frac{\Gamma\,k_0\,v}{N}\,\frac{2I+1}{2F+1}\,(1-\mathrm{e}^{-2KNL})\right]^p.$$

Nous poserons, dans tout ce qui suit :

$$x = 1 - \mathrm{e}^{-2KNL}. \qquad \text{(II,16)}$$

Nous montrerons plus loin que la signification physique de ce paramètre est la suivante : avec le modèle approximatif que nous avons choisi, x représente la probabilité totale pour qu'un photon, émis par un atome de la vapeur, soit réabsorbé au moins une fois avant de sortir de la cellule.

La contribution au résultat des termes « carrés » d'ordre p est donc

$$\left[\frac{9x\,\Gamma}{8\pi(2F+1)}\right]^p \mathrm{e}^{-\Gamma t} \sum_{\substack{\mu'_{n_1}\ldots\mu'_{n_p} \\ \mu_{n_0}\ldots\mu_{n_{p-1}}}} \sum_{\text{angles}} \int_0^t \mathrm{d}t_p \int_0^{t_p} \mathrm{d}t_{p-1} \ldots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1\, \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}(t-t_p)}$$
$$\mathcal{O}(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}\,;\, n_p, \mu'_{n_p}\,;\, t_p) \times \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}(t_p-t_{p-1})} \ldots \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}(t_2-t_1)}$$
$$\mathcal{O}(n_0, \mu_{n_0}\,;\, n_1, \mu'_{n_1}\,;\, t_1)\, \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t_1}\, |A(1, \mu_1\,;\, \ldots n_0\, e \ldots ; 0) > < A^*(1, \mu_1\,;\, \ldots n_0\, e, \ldots ; 0)|\, \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t_1}$$
$$\mathcal{O}^*(n_0, \mu_{n_0};\, n_1, \mu'_{n_1}\,;\, t_1)\, \mathrm{e}^{i\mathcal{H}(t_2-t_1)} \ldots \mathrm{e}^{i\mathcal{H}(t_p-t_{p-1})}\, \mathcal{O}^*(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}\,;\, n_p, \mu'_{n_p}\,;\, t_p)\, \mathrm{e}^{i\mathcal{H}(t-t_p)} \qquad \text{(II,17)}$$

(la sommation porte sur les angles polaires des vecteurs $\boldsymbol{R}$).

Or $|A(1, \mu_1\,;\, \ldots n_0\, e\,;\, \ldots ; 0) > < A^*(1, \mu_1\,;\, \ldots n_0\, e\,;\, \ldots ; 0)|$ n'est autre que la matrice densité $\rho(0)$ qui représente l'état initial du système.

Nous poursuivrons le calcul en évaluant

$$\rho' = \sum_{\substack{\mu'_{n_1} \\ \mu_{n_0}}} \sum_{\text{angles}} \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t_1}\, \mathcal{O}(n_0, \mu_{n_0}\,;\, n_1, \mu'_{n_1}\,;\, t_1)\, \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t_1}\, \rho(0)\, \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t_1}\, \mathcal{O}^*(n_0, \mu_{n_0}\,;\, n_1, \mu'_{n_1}\,;\, t_1)\, \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t_1}.$$

Le détail des calculs est donné dans l'appendice n° 3 ; dans les cas pratiquement intéressants, il conduit à un résultat de la forme

$$\rho' = \frac{8\pi}{9}(2F+1)\left[\alpha\rho(0) + \frac{1-\alpha}{2F+1}\,\mathrm{II}\right]$$

II étant la matrice unité de rang $2F+1$, α étant une constante dépendant de I et F.

On en déduit par récurrence que (II,17) s'écrit :

$$\rho^{(p+1)}(t) = \left(\frac{9}{8\pi}\,\frac{x\,\Gamma}{2F+1}\right)^p \mathrm{e}^{-\Gamma t} \int_0^t \mathrm{d}t_p \int_0^{t_p} \mathrm{d}t_{p-1} \ldots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1\, \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t}$$
$$\times \left[\frac{8\pi}{9}(2F+1)\right]^p \left[\alpha^p\,\rho(0) + \frac{1-\alpha^p}{2F+1}\,\mathrm{II}\right] \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t}$$
$$= \frac{(x\,\Gamma\,t)^p}{p!}\, \mathrm{e}^{-\Gamma t}\, \mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t} \left[\alpha^p\,\rho(0) + \frac{1-\alpha^p}{2F+1}\,\mathrm{II}\right] \mathrm{e}^{i\mathcal{H}t}. \qquad \text{(II,18)}$$

On voit qu'au bout d'un temps d'excitation très long le nombre d'atomes excités par un photon qui a déjà été diffusé p fois est proportionnel à x^p, ce qui justifie l'interprétation physique donnée plus haut.

Après sommation sur tous les ordres p, on obtient

$$\rho(t) = \mathrm{e}^{-\Gamma(1-\alpha x)t}\left\{\mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t}\,\rho(0)\,\mathrm{e}^{i\mathcal{H}t} - \frac{1}{2F+1}\,\mathrm{II}\right\} + \frac{\mathrm{e}^{-\Gamma(1-\alpha t)}}{2F+1}\,\mathrm{II}. \quad (\mathrm{II},19)$$

Ce résultat permet d'obtenir les intensités lumineuses émises dans les différentes directions de l'espace, et leurs états de polarisation correspondants, qui peuvent directement être comparés aux résultats expérimentaux.

2. Calcul des intensités lumineuses émises. — Nous calculerons les amplitudes de probabilité $b(1\mu_1\,;\, 2\mu_2\,;\, \ldots\, \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}\,;\, \boldsymbol{k},\, \lambda\,;\, t)$ correspondant à l'état dans lequel tous les atomes sont au niveau fondamental, en présence d'un photon caractérisé par $\boldsymbol{k}$ et λ, en utilisant les équations du type (I,12). Nous négligerons dans ce calcul les interférences entre les rayonnements émis par les différents atomes en raison de leur répartition au hasard dans l'espace. Il suffit donc d'étudier le rayonnement émis par un atome n et de sommer sur tous les atomes n les intensités lumineuses obtenues. On obtient ainsi

$$|b(1\mu_1\,;\,\ldots,\mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}\,;\,\boldsymbol{k},\lambda\,;\,\infty)|^2 = \sum_{nm'm''} |A_k|^2 \int_0^\infty \mathrm{d}t' \int_0^\infty \mathrm{d}t'' < \mu_n\,|\boldsymbol{e}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,m' >$$
$$< m'\,|A(1\mu_1\,;\,\ldots\, ne\,\ldots\,;\,t')> $$
$$< A^*(1\mu_1\,;\,\ldots\, ne\,\ldots\,;\,t'')|\,m''> < m''\,|\boldsymbol{e}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,\mu_n >$$
$$\mathrm{e}^{i(k+\mu_n\omega_f-\mathbf{k}.\mathbf{v}_n)(t'-t'')}\,\mathrm{e}^{-i(m'\omega t'-m''\omega t'')}. \quad (\mathrm{II},20)$$

L'intensité totale $I(\lambda)\,\Delta\Omega$ émise avec la polarisation λ dans un angle solide $\Delta\Omega$ autour d'une direction déterminée s'obtient en faisant la sommation de (II,20) sur $\mu_1\,\ldots\,\mu_{\mathcal{N}}$ et en intégrant sur k avec le poids $\rho(k)\,\mathrm{d}k\,\Delta\Omega$. Les seules valeurs importantes de k étant au voisinage de $\tilde{k}_0$, on obtient

$$I(\lambda)\,\Delta\Omega \simeq 2\pi\,|A_{k_0}|^2\,\rho(k_0)\,\Delta\Omega \sum_{\mu m'm''} < \mu\,|\boldsymbol{e}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,m' >$$
$$\left[\int_0^\infty \mathrm{d}t\,\mathrm{e}^{-im'\omega t} < m'|\,\rho(t)\,|\,m''> \mathrm{e}^{im''\omega t}\right]$$
$$< m''\,|\boldsymbol{e}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,\mu >. \quad (\mathrm{II},21)$$

Ce résultat est exactement celui qu'on obtiendrait en l'absence de tout effet de diffusion multiple, mais dans ce dernier cas la matrice $\rho(t)$ serait $\rho_0(t) = \mathrm{e}^{-\Gamma t}\,\mathrm{e}^{-i\mathcal{H}t}\,\rho(0)\,\mathrm{e}^{i\mathcal{H}t}$, caractérisant l'évolution de la fonction d'onde d'un seul atome en présence du champ de radiofréquence (d'où l'Hamiltonien $\mathcal{H}$) et du champ de rayonnement (d'où le facteur $\mathrm{e}^{-\Gamma t}$). Ici $\rho(t)$ est donné par (II,19). Les intensités lumineuses, d'après (II,21) dépendent linéairement de $\rho(t)$, c'est-à-dire que chaque terme de (II,19) apporte séparément sa contribution.

3. Interprétation physique du résultat. — Le 1er terme de (II,19) donne une contribution I_1 à l'intensité lumineuse qui est la même que pour un phénomène de diffusion simple pour un atome dont la durée de vie serait

$$T = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha x)} = \frac{\tau}{1-\alpha x}. \quad (\mathrm{II},22)$$

Le 2e et le 3e terme de (II,19) correspondent à une distribution uniforme des populations entre les sous-niveaux Zeeman de l'état excité. La lumière correspondante I_2 est donc totalement dépolarisée et sa répartition dans l'espace est isotrope.

Les méthodes de mesure de durée de vie que nous avons utilisées consistent à étudier la variation en fonction de divers paramètres (champ H_0, champ H_1, etc.) soit des intensités I_π ou I_σ, soit de la différence $I_\pi - I_\sigma$, soit du taux de polarisation $\dfrac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + I_\sigma}$, dans une direction déterminée. Seules les intensités I_1 varient avec ces paramètres, les intensités I_2 en sont indépendantes ; par suite, ces méthodes donnent non pas le paramètre τ, mais le paramètre T, durée de cohérence du niveau dans les conditions de géométrie fixées. Aux très basses pressions de vapeur, N étant très petit, $x \to 0$ et $T \to \tau . T > \tau$ dès que x est non nul. Ainsi, la méthode de la résonance magnétique de Brossel [4], ou celle de la dépolarisation magnétique due à Hanle [5], [6] et utilisée par divers auteurs dans le cas du mercure [7], [8] permettent, dans les mêmes conditions, de mesurer la même durée de cohérence. La forme des raies de résonance magnétique doit être la même qu'en l'absence de diffusion multiple ; de même la variation du taux de polarisation dans la méthode de Hanle doit suivre la loi classique démontrée par Weisskopf et Breit [5] :

$$P = \frac{P_0}{1 + 4\,\omega_0^2\,T^2}.$$

Les formules théoriques restent les mêmes, seule la grandeur τ est remplacée par T. Le tableau 1 donne les valeurs de α et de T dans les divers cas intéressants, ainsi que l'expression de $x_{I,F}(N)$ correspondant aux valeurs I et F des moments angulaires en fonction de $x_{0,1}(N) = x_p(N)$ correspondant aux isotopes pairs (relation tirée de (II,16) et (II,13)). Il est à remarquer que, même lorsque la diffusion multiple devient très importante (x voisin de 1), T ne tend que vers une limite finie.

TABLEAU I

	α	$T_{I,F}(N)$	$x_{I,F}(N)$
$I = 0$, $F = J = 1$ (isotopes pairs)	$\frac{7}{10}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{7x_p}{10}}$	$x_{0,1}(N) = x_p(N)$
$I = 1/2$, $F = 3/2$ (isotope 199)	$\frac{7}{20}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{7}{20} x_{1/2,3/2}(N)}$	$x_{1/2,3/2}(N) = x_p\left(\frac{2N}{3}\right)$
$I = 3/2$, $F = 3/2$ (isotope 201)	$\frac{28}{125}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{28}{125} x_{3/2,3/2}(N)}$	$x_{3/2,3/2}(N) = x_p\left(\frac{N}{3}\right)$
$I = 3/2$, $F = 5/2$ (isotope 201)	$\frac{49}{250}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{49}{250} x_{3/2,5/2}(N)}$	$x_{3/2,5/2}(N) = x_p\left(\frac{N}{2}\right)$

TABLEAU 2

	$P_\sigma/100$	$P_\pi/100$
$I = 0$, $F = J = 1$ (isotopes pairs)	$\frac{1 - x}{1 - (3x/5)}$	$\frac{1 - x}{1 - (4x/5)}$
$I = 1/2$, $F = 3/2$ (isotope 199)	$\frac{3}{7} \times \frac{1 - x}{1 - (9x/35)}$	$\frac{3}{5} \times \frac{1 - x}{1 - (12x/25)}$
$I = 1/2$, $F = 3/2$ et $F = 1/2$ excitation broad line (isotope 199)	$\frac{3}{11} \frac{1 - x}{1 - (16x/55)}$	$\frac{3}{7} \times \frac{1 - x}{1 - (31x/70)}$
$I = 3/2$, $F = 3/2$ (isotope 201)	$\frac{6}{23} \frac{1 - x}{1 - (18x/115)}$	$\frac{12}{29} \frac{1 - x}{1 - (48x/145)}$
$I = 3/2$, $F = 5/2$ (isotope 201)	$\frac{7}{31} \frac{1 - x}{1 - (21x/155)}$	$\frac{7}{19} \frac{1 - x}{1 - (28x/95)}$

Le temps d'emprisonnement du rayonnement est également facile à déterminer dans notre formalisme ; la probabilité totale de trouver un atome excité à l'instant t, sachant qu'un atome était excité à l'instant 0, est $P(t) = \text{Trace } \rho(t) = e^{-\Gamma(1-x)t}$ puique trace $\rho(0) = 1$

$$P(t) = e^{-t/\tau'} \quad \text{où} \quad \tau' = \frac{\tau}{1 - x} \qquad \text{(II,23)}$$

est le temps d'emprisonnement.

Comme $\alpha < 1$, on constate que $\tau' > T$, conclusion en accord avec les résultats des mesures de τ' par différents auteurs [9] et nos résultats de mesure de T. τ' tend vers l'infini quand x tend vers 1, c'est-à-dire quand les photons ne peuvent plus sortir de la cellule.

En ce qui concerne les valeurs des taux de polarisation P_σ et P_π enfin, si on se trouve en champ fort et en l'absence de radiofréquence, la matrice $\mathcal{H}$ est diagonale, ainsi que $\rho(0)$, si bien que

$$\rho(t) = e^{-\Gamma(1-\alpha x)t}\left[\rho(0) - \frac{\text{II}}{2F+1}\right] + \frac{e^{-\Gamma(1-x)t}}{2F+1}\,\text{II}. \quad \text{(II,24)}$$

Ainsi, la répartition de populations donnée en l'absence de diffusion multiple par $e^{-\Gamma t}\rho(0)$ est remplacée par celle donnée par $\rho(t)$. On en déduit facilement dans les divers cas possibles les valeurs de P_σ et P_π en fonction de x. Les résultats sont donnés par le tableau 2.

Dans tous les cas, P_σ et P_π sont inférieurs aux valeurs obtenues pour $x = 0$ (absence de diffusion multiple) et tendent vers 0 quand x tend vers 1.

Ainsi se trouvent justifiés les résultats qualitatifs décrits antérieurement [3]. L'accord quantitatif entre les prévisions théoriques et l'expérience sera examiné dans une prochaine publication.

Remarque. — Les résultats précédents permettent également de prévoir théoriquement les résultats obtenus en isolant les photons diffusés $p+1$ fois. Il suffit de calculer les intensités lumineuses correspondant à la matrice densité (II,18). En particulier, dans le cas de la diffusion double, $p=1$ et l'on a la matrice densité

$$\rho^{(2)}(t) = x\Gamma e^{-\Gamma t} e^{-i\mathcal{H}t}\left[\alpha\rho(0) + \frac{1-\alpha}{2F+1}\,\mathrm{II}\right]e^{i\mathcal{H}t}$$

dont la partie variable avec le champ de haute fréquence dans le cas de la résonance magnétique est

$$\rho'^{(2)}(t) = \alpha x \Gamma t e^{-\Gamma t} e^{-i\mathcal{H}t}\rho(0) e^{i\mathcal{H}t} = -\alpha x \Gamma \frac{\partial}{\partial\Gamma}\rho(1)(t). \quad \text{(II,25)}$$

Il en résulte que la forme de la raie de de résonance magnétique observée dans le cas de la diffusion double isolée est proportionnelle à

$$-\Gamma^2\frac{\partial}{\partial\Gamma}\left[\frac{1}{\Gamma}B\left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma}\right)\right] = B^{(2)}\left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma}\right) \quad \text{(II,26)}$$

$B\left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma}\right)$ représentant la forme de la raie dans le cas de la diffusion simple. On sait que [3], [4] en posant $\Omega = \omega - \omega_0$

$$B\left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma}\right) = \frac{(\gamma H_1)^2\,[\Gamma^2 + (\gamma H_1)^2 + 4\Omega^2]}{(\Gamma^2 + 4(\gamma H_1)^2 + 4\Omega^2)\,(\Gamma^2 + (\gamma H_1)^2 + \Omega^2)}. \quad \text{(II,27)}$$

On trouve en particulier que la largeur $\Delta\omega$ de la forme $B^{(2)}$ est donnée par :

$$\Delta\omega^2 \sim 0{,}46 \times \frac{4}{\tau^2}(1 + 11{,}77\,\rho^2) \quad \text{(II,28)}$$

alors que l'amplitude à résonnance est telle que

$$\frac{H_1^2}{B^{(2)}\left(0, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma}\right)} = \frac{K(4\rho^2+1)^2}{4\rho^2+3}, \quad \text{(II,29)}$$

K étant une constante $\left(\text{avec} \quad \rho = \gamma H_1 \tau = \frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right)$.

4. **Étude de la validité des hypothèses faites.** — Au cours de cette étude, nous avons fait un certain nombre d'approximations que l'on peut ranger en quatre groupes. Nous allons maintenant discuter leur validité, en particulier si on applique nos résultats au cas des différents isotopes du mercure.

— *a*) Certaines approximations concernent les ordres de grandeur des fréquences et intervalles énergétiques. Nous avons supposé que k_0 est une fréquence optique, de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} sec^{-1} ($k_0 = 2{,}48.10^{15}$ sec^{-1} pour la raie 2 537 Å du mercure). k_0 est donc effectivement très grand devant toutes les fréquences qui interviennent, de l'ordre au plus de quelques milliers de Mégahertz. Nous avons supposé en outre que les intervalles de structure hyperfine sont grands devant la largeur Doppler des composantes de la raie, celle-ci étant elle-même très supérieure à l'effet Zeeman ; c'est ce qui correspond aux conditions de nos expériences sur le mercure. Mais cette approximation ne serait pas valable dans d'autres cas, comme celui du sodium.

— *b*) Nous avons fait une approximation non relativiste (I, paragraphe 2, A) entièrement justifié puisque les vitesses quadratiques moyennes sont de l'ordre de 10^4 cm/sec.

— *c*) Si R représente la distance entre 2 atomes, nous avons supposé que

$$\begin{cases} k_0 R \gg 1 \\ \omega_0 R, \quad \omega_f R, \quad \omega R, \quad \varepsilon R, \quad \Gamma R \ll 1. \end{cases}$$

La 2e série d'hypothèses revient à dire que la distance entre deux atomes est toujours très petite devant les longueurs d'onde associées aux fréquences ω_0, ω_f, ω, ε, Γ. Celles-ci sont de l'ordre de plusieurs mètres, ou dizaines de mètres, alors que les dimensions des cellules de résonance utilisées ne sont que de quelques centimètres. L'approximation est donc parfaitement valable.

L'hypothèse $k_0 R \gg 1$ implique $R \gg 4.10^{-6}$ cm. Le nombre d'atomes se trouvant à une distance d'un atome déterminé inférieure à 4.10^{-6} cm est

$$\frac{4}{3}\pi(4.10^{-6})^3 N \sim 3.10^{-16} N.$$

Dans le domaine de pressions de vapeur exploré ($N \leqslant 2.10^{13}$ atomes par cm^3), 1 atome sur 150 en moyenne se trouve dans une sphère de rayon 4.10^{-6} cm centrée sur un autre. Cette approximation est donc encore justifiée.

— *d*) Enfin, nous avons admis que

$$|\boldsymbol{v}_{12}\, t| \ll |\boldsymbol{R}_{12}| \quad \text{(I,42)}$$

pour des temps t de l'ordre de τ. Cette condition est la plus restrictive. Pour $\tau \sim 1{,}2.10^{-7}$ sec, si $|\boldsymbol{V}_{12}| \sim 2.10^4$ cm/s, elle correspondrait à $|\boldsymbol{R}_{12}| \gg 2{,}5.10^{-3}$ cm, ce qui exclurait un nombre important d'atomes situés autour d'un autre. Toutefois, notons que la pénétration du rayonnement autour d'un atome se fait dans une sphère dont le rayon est de l'ordre de $1/KN \sim 1/(2.10^{-13} N)$ cm. Il en résulte que la fraction d'atomes pour lesquels

l'approximation n'est pas valable est au plus de l'ordre de

$$\left(\frac{2,5.10^{-3}}{1/(2.10^{-13}\,N)}\right)^3 \sim (5.10^{-16}\,N)^3.$$

En réalité, cette fraction est plus petite encore ; en effet, il est clair que si a_{12} est très différent d'une valeur du type $\Delta m\,\omega_0 + \Delta\mu\omega_f$ (Δm et $\Delta\mu$ étant des entiers algébriques), c'est-à-dire que si l'effet Doppler ne permet pas le passage du photon de l'atome 1 à l'atome 2 avec conservation de l'énergie. ce passage est très peu probable, et c'est le résultat que donne aussi notre calcul. Il risque donc seulement d'être très inexact pour les atomes 2 tels que a_{12} ait une valeur de ce type, dans les limites de la largeur naturelle Γ des niveaux. Le nombre d'atomes 2 satisfaisant à cette condition est plus petit que le nombre total d'atomes 2 par un facteur de l'ordre de $k_0\,v/\Gamma \sim 2.10^3$ pour chaque valeur de a_{12} possible. Il en résulte que la fraction d'atomes négligés ne dépasse pas $10^{-2}\,(5.10^{-16}\,N)^3$ ce qui reste très petit.

APPENDICE N° 1

Moyennes sur les vitesses des différents atomes. — Nous admettrons pour simplifier que tous les atomes sont animés de la même vitesse v, que nous prendrons égale à la vitesse quadratique moyenne. Nous appellerons dans la suite d'atomes 1, 2 ... p d'un chemin C, ψ_r et ψ'_r les angles de $\boldsymbol{v}_r$ avec les droites joignant les atomes $r-1$ et r, r et $r+1$ respectivement. On a par définition :

$$a_{r,r+1} = k_0\,v\,(\cos\,\psi_{r+1} - \cos\,\psi'_r). \qquad \text{(A1, 1)}$$

Si on intègre successivement sur les vitesses des atomes p, $p-1$, ..., on effectue la 1re intégration sur $a_{p-1,p}$, les autres coefficients a étant fixes. On a alors

$$\mathrm{d}a_{p-1,p} = -\,k_0\,v\,\sin\,\psi_p\,\mathrm{d}\psi_p$$

et on doit intégrer sur toutes les valeurs possibles de ψ_p, avec le poids

$$\frac{1}{2}\sin\,\psi_p\,\mathrm{d}\psi_p = -\frac{1}{2k_0\,v}\,\mathrm{d}a_{p-1,p}.$$

Les limites d'intégration sont données par

$$k_0\,v(\mp 1 - \cos\,\psi'_{p-1}), \qquad \text{(A1,1)}$$

c'est-à-dire

$$-\,2k_0\,v\cos^2\frac{\psi'_{p-1}}{2} \quad \text{et} \quad 2k_0\,v\sin^2\frac{\psi'_{p-1}}{2}.$$

Or $k_0\,v$ est grand devant Γ c'est-à-dire devant l'inverse des temps t qui interviennent pratiquement. $a_{p-1,p}$ ne figure que dans les exponentielles du type $\mathrm{e}^{ia_{p-1,p}t}$. Il est donc possible de remplacer les limites d'intégration par $\mp\,\infty$ sans commettre une grosse erreur. L'intégrale à faire est donc

$$\frac{1}{2k_0\,v}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}a_{p-1,p}.$$

Elle est devenue indépendante des valeurs des autres paramètres a et ψ. La moyenne à faire sur les vitesses reviendra donc à calculer l'intégrale $\dfrac{1}{(2k_0\,v)^p}\displaystyle\iint\ldots\int \mathrm{d}a_{01}\,\mathrm{d}a_{12}\,\ldots\,\mathrm{d}a_{p-1,p}$ du résultat.

Dans le cas particulier d'un chemin C', il n'y a pas à intégrer sur a_{qB}, puisque les atomes sont pratiquement alignés et que par suite a_{qB} est lié aux autres a par

$$a_{qB} = a_{AB} - (a_{A1} + a_{12} + \ldots + a_{q-1,q}).$$

APPENDICE N° 2

Calcul de l'expression (II, 30). — Nous ferons tout d'abord la moyenne sur les valeurs des paramètres μ_1, μ_2 ... μ_q. Chaque valeur étant également probable, nous devons calculer

$$\frac{1}{(2I+1)^q}\sum_{\mu_1\ldots\mu_q}\mathcal{O}(q,\,\mu_q\,;B,\,\mu'_B\,;t')\,\mathcal{O}(q-1,\,\mu_{q-1}\,;\,q,\,\mu_q\,;\,t') \ldots \mathcal{O}(A,\,\mu_A\,;\,1,\,\mu_1\,;\,t'). \qquad \text{(A2, 1)}$$

Commençons par évaluer

$$\frac{1}{2I+1}\sum_{\mu_1}\mathcal{O}(1,\,\mu_1\,;\,2,\,\mu_2\,;\,t')\,\mathcal{O}(A,\,\mu_A\,;\,1,\,\mu_1\,;\,t'). \qquad \text{(A2, 2)}$$

D'après les définitions (II,7) et (I,48), (A2, 2) s'écrit

$$\frac{1}{2I+1}\sum_{\mu_1}\Big[\mathrm{e}^{iF_z\omega t'}\sum_{\lambda}(\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D})\,\mathrm{e}^{-iI_z\omega_f t'}|\mu_2> \; <\mu_1|\mathrm{e}^{iI_z\omega_f t'}(\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D})\,\mathrm{e}^{-iF_z\omega t'}\Big]$$

$$\times\Big[\mathrm{e}^{iF_z\omega t'}\sum_{\lambda'}(\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D})\,\mathrm{e}^{-iI_z\omega_f t'}|\mu_1> \; <\mu_A|\mathrm{e}^{iI_z\omega_f t'}(\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D})\,\mathrm{e}^{-iF_z\omega t'}\Big]$$

$$= \frac{1}{2I+1}\sum_{\substack{\mu_1\\ m_1 m_2\\ m_A}}\mathrm{e}^{iF_z\omega t'}|m_2>$$

$$\Big[\sum_{\lambda}<m_2\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,\mu_2><\mu_1\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,m_1>\Big]$$

$$\times\Big[\sum_{\lambda'}<m_1\,|\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D}|\,\mu_1><\mu_A\,|\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D}|\,m_A>\Big]$$

$$\times <m_A|\mathrm{e}^{-iF_z\omega t'}\,\mathrm{e}^{i(\mu_A-\mu_2)\omega_f t'}. \qquad \text{(A2, 3)}$$

Les vecteurs $\boldsymbol{u}_\lambda$ et $\boldsymbol{u}_{\lambda'}$ sont naturellement supposés tels que les atomes A, 1 et 2 soient alignés, c'est-à-dire qu'ils correspondent à un photon dont le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ a la direction de la droite AB. Dans ce qui suit, nous définirons tout vecteur $\boldsymbol{V}$

par ses composantes $V^{(1)}$, $V^{(0)}$, $V^{(-1)}$, telles que

$$V = -V^{(1)}\left(\frac{\xi - i\eta}{\sqrt{2}}\right) + V^{(0)}\zeta + V^{(-1)}\left(\frac{\xi + i\eta}{\sqrt{2}}\right). \quad \text{(A2, 4)}$$

Il est facile de voir que pour 2 vecteurs $\boldsymbol{U}$ et $\boldsymbol{V}$:

$$\boldsymbol{U}.\boldsymbol{V} = \sum_q (-1)^q U^{(q)} V^{(-q)}. \quad \text{(A2, 5)}$$

D'autre part les relations (I,14) et (I,16) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} [< m\,|\boldsymbol{D}|\,\mu >]^{(q)} \\ \quad = C_{1I}(F, m\,;\, m - \mu, \mu)\,\delta_{m-\mu,q} = C_{1I}(F, m\,;\, q, \mu) \\ [< \mu\,|\boldsymbol{D}|\,m >]^{(q)} = (-1)^q\,[< m\,|\boldsymbol{D}|\,\mu >]^{(-q)} \\ \quad = (-1)^q\,C_{1I}(F, m\,;\, -q, \mu). \end{cases} \quad \text{(A2, 6)}$$

On trouve alors

$$\sum_{\substack{\mu_1 m_1\\ \lambda\lambda'}} < m_2\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,\mu_2 > < \mu_1\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,m_1 > < m_1\,|\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D}|\,\mu_1 > < \mu_A\,|\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D}|\,m_A >$$

$$= \sum_{\substack{\mu_1 m_1\\ \lambda\lambda'\\ q,q',q'',q'''}} (-1)^{q+q''}\,u_\lambda^{(-q)}\,u_\lambda^{(q')}\,u_{\lambda'}^{(-q'')}\,u_{\lambda'}^{(q''')}\;C_{1I}(F, m_2\,;\, q, \mu_2)\,C_{1I}(F, m_1\,;\, q'\,;\, \mu_1)$$

$$C_{1I}(F, m_1\,;\, q'', \mu_1)\,C_{1I}(F, m_A\,;\, q''', \mu_A). \quad \text{(A2, 7)}$$

D'après les relations d'orthogonalité des coefficients de Glebsch-Gordan (cf. Blatt et Weisskopf, « Theoretical Nuclear Physics, p. 790).

$$\sum_{\mu_1 m_1} C_{1I}(F, m_1\,;\, q', \mu_1)\,C_{1I}(F, m_1\,;\, q'', \mu_1) = \frac{2F+1}{3}\,\delta_{q'q''}. \quad \text{(A2, 8)}$$

L'expression (A2, 7) devient donc :

$$\sum_{\substack{\lambda\lambda'\\ qq'q'''}} (-1)^{q+q'}\,u_\lambda^{(-q)}\,u_\lambda^{(q')}\,u_{\lambda'}^{(-q')}\,u_{\lambda'}^{(q''')} \times \frac{2F+1}{3} \times C_{1I}(F, m_2\,;\, q, \mu_2)\,C_{1I}(F, m_A\,;\, q''', \mu_A).$$

Mais étant donné le caractère orthonormé des vecteurs $\boldsymbol{u}_\lambda$:

$$\sum_{q'} (-1)^{q'}\,u_\lambda^{(q')}\,u_{\lambda'}^{(-q')} = \boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{u}_{\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}$$

et on obtient :

$$\sum_{\lambda q q'''} (-1)^q\,u_\lambda^{(-q)}\,u_\lambda^{(q''')} \times \frac{2F+1}{3}\;C_{1I}(F, m_2\,;\, q, \mu_2)\,C_{1I}(F, m_A\,;\, q''', \mu_A)$$

$$= \frac{2F+1}{3}\sum_\lambda < m_2\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,\mu_2 > < \mu_A\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,m_A >. \quad \text{(A2, 9)}$$

On voit donc que l'expression (A2, 3) n'est autre que

$$\frac{2F+1}{3(2I+1)}\sum_{\substack{m_2\\ m_A}} e^{iF_z\omega t'}|m_2> \left[\sum_\lambda < m_2\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,\mu_2 > < \mu_A\,|\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D}|\,m_A >\right] \times < m_A|e^{-iF_z\omega t'}\,e^{i(\mu_A - \mu_2)\omega_f t'}$$

et par suite

$$\frac{1}{2I+1}\sum_{\mu_1} \mathcal{O}(1, \mu_1\,;\, 2, \mu_2\,;\, t')\,\mathcal{O}(A, \mu_A\,;\, 1, \mu_1\,;\, t') = \frac{2F+1}{3(2I+1)}\,\mathcal{O}(A, \mu_A\,;\, 2, \mu_2\,;\, t'). \quad \text{(A2, 10)}$$

Par récurrence, on montre ainsi que l'expression (A2, 1) se réduit à

$$\left[\frac{2F+1}{3(2I+1)}\right]^q \mathcal{O}(A, \mu_A\,;\, B, \mu'_B\,;\, t').$$

APPENDICE N° 3

Calcul de $\rho' = \sum_{\mu_1\mu_0}\sum_{\text{angles de } \mathbf{R}_{01}} e^{i\mathcal{H}t}\,\mathcal{O}(0, \mu_0\,; 1, \mu_1\,; t)\,e^{-i\mathcal{H}t}\,\rho(0)\,e^{i\mathcal{H}t}\,\mathcal{O}^*(0, \mu_0\,;\, 1, \mu_1\,;\, t)\,e^{-i\mathcal{H}t}$.

Ce calcul permet de passer de l'expression (II,17) à l'expression (II,18). Il comporte les étapes suivantes :

1) Évaluation de $\rho(0)$ dans les cas intéressants en pratique.

2) Intégration sur les angles polaires du vecteur $\boldsymbol{R}_{01}$ — ρ' est alors exprimé sous la forme d'une somme de 3 termes, ρ'_1, ρ'_2, ρ'_3.

3) Évaluation du terme ρ'_3.

4) Réduction des termes ρ'_1 et ρ'_2.

5) Exposé de la méthode de calcul de ρ'_1.

6) Calcul effectif de ρ'_1.

1) Expression de $\rho(0)$. — *a*) Dans le cas où l'effet Zeeman est grand devant la largeur naturelle des niveaux et la largeur en fréquence des trains d'onde excitateurs, on peut montrer (cf. réf. 10, appendice n° 1) que l'on peut prendre :

$$< m\,|\rho(0)|\,m' > = K\,\delta_{mm'}\sum_\mu < m\,|\boldsymbol{e}_\lambda^0.\boldsymbol{D}|\,\mu > < \mu\,|\boldsymbol{e}_\lambda^0.\boldsymbol{D}|\,m > \quad \text{(A3, 1)}$$

$\boldsymbol{e}^{\lambda 0}$ étant le vecteur électrique de la lumière excitatrice (normé à l'unité). Nous faisons l'hypothèse d'une excitation, soit en lumière de polarisation linéaire, soit en lumière naturelle. Dans ce dernier cas, il suffit d'ajouter 2 expressions telles que (A3, 1) correspondant à 2 états de polarisation rectangulaires, les trains d'onde correspondants étant incohérents entre eux ; K est une constante de normalisation telle que Trace $\rho(0) = 1$.

On peut écrire (cf. appendice n° 2) :

$$< m\,|\rho(0)|\,m' > = K\delta_{mm'}\sum_{qq'\mu} (-1)^q\,e_\lambda^{0(-q)}\,e_\lambda^{0(q')}\;C_{1I}(F, m\,; q, \mu)\,C_{1I}(F, m\,; q', \mu)$$

$$= K\,\delta_{mm'} \sum_{\mu} (-1)^{m-\mu}\, e_\lambda^{0(\mu-m)}\, e_\lambda^{0(m-\mu)}\, |C_{1I}(F, m\,;\, m-\mu, \mu)|^2 \qquad \text{(A3,2)}$$

e_λ^0 est un vecteur réel pour lequel

$$e_\lambda^{0(q)} = (-1)^q\, [e_\lambda^{0(-q)}]^*.$$

Si bien que

$$\langle m|\rho(0)|m'\rangle = K\,\delta_{mm'} \{ |e_\lambda^{0(1)}|^2\, [|C_{1I}(F, m\,;\, 1, m-1)|^2 + |C_{1I}(F, m\,;\, -1, m+1)|^2] + |e_\lambda^{0(0)}|^2\, |C_{1I}(F, m\,;\, 0, m)|^2 \} \qquad \text{(A3, 3)}$$

ou, d'après les propriétés des coefficients de Glebsch-Gordan :

$$\langle m|\rho(0)|m'\rangle = K\,\delta_{mm'} \{ [|e_\lambda^{0(1)}|^2 - |e_\lambda^{0(0)}|^2]\, [|C_{1I}(F, m\,;\, 1, m-1)|^2 + |C_{1I}(F, m\,;\, -1, m+1)|^2] + |e_\lambda^{0(0)}|^2 \}$$
$$= K\,\delta_{mm'} \{ [|e_\lambda^{0(1)}|^2 - |e_\lambda^{0(0)}|^2]\, \langle m|J_z^2|m\rangle + |e_\lambda^{0(0)}|^2 \}.$$

Cette dernière relation est obtenue grâce à (I,15). On en tire :

$$\rho(0) = K \{ [|e_\lambda^{0(1)}|^2 - |e_\lambda^{0(0)}|^2]\, J_z^2 + |e_\lambda^{0(0)}|^2\, \mathrm{II} \}$$
$$= \{ [|e_\lambda^{0(1)}|^2 - |e_\lambda^{0(0)}|^2] \left[J_z^2 - \frac{2}{3}\mathrm{II}\right] + \frac{1}{3}\mathrm{II} \}. \qquad \text{(A3, 4)}$$

b) Dans le cas où l'effet Zeeman est de l'ordre de Γ, on montre (réf. 10, appendice n° 1) que

$$\langle m|\rho(0)|m'\rangle = K \sum_{\mu} \langle m|\boldsymbol{e}_\lambda^0.\boldsymbol{D}|\mu\rangle\langle\mu|\boldsymbol{e}_\lambda^0.\boldsymbol{D}|m'\rangle.$$

Si i, j, k représentent les indices x, y, z, on trouve :

$$\langle m|\rho(0)|m'\rangle = K \sum_{i,j,\mu} (e_\lambda^0)_i\, (e_\lambda^0)_j\, \langle m|D_i|\mu\rangle\langle\mu|D_j|m'\rangle$$
$$= \frac{1}{2} K \sum_{ij} (e_\lambda^0)_i\, (e_\lambda^0)_j \sum_{\mu} \Big[\langle m|D_i|\mu\rangle\langle\mu|D_j|m'\rangle + \langle m|D_j|\mu\rangle\langle\mu|D_i|m'\rangle - \frac{2}{3}\delta_{ij}\sum_k \langle m|D_k|\mu\rangle\langle\mu|D_k|m'\rangle\Big]$$
$$+ \frac{1}{3} K \sum_{ijk\mu} \delta_{ij} (e_\lambda^0)_i\, (e_\lambda^0)_j\, \langle m|D_k|\mu\rangle\langle\mu|D_k|m'\rangle. \qquad \text{(A3, 5)}$$

Le dernier terme s'écrit

$$\frac{1}{3}\sum_{iq\mu} |(e_\lambda^0)_i|^2\, |C_{1I}(F, m\,;\, q, \mu)|^2 = \frac{1}{3}.$$

D'où il résulte que

$$\rho(0) = \frac{1}{2} K \sum_{ij} (e_\lambda^0)_i\, (e_\lambda^0)_j \times \sum_{\mu} \Big[D_i|\mu\rangle\langle\mu|D_j + D_j|\mu\rangle\langle\mu|D_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}\sum_k D_k|\mu\rangle\langle\mu|D_k\Big] + \frac{1}{3} K\, \mathrm{II}. \qquad \text{(A3, 6)}$$

Les 2 expressions (A3, 4) et (A3, 6) montrent que dans tous les cas $\rho(0)$ s'exprime sous la forme d'une somme d'opérateurs dont chacun est soit la composante ij d'un opérateur tensoriel T_{ij} du second rang, symétrique, et tel que $\sum_i T_{ii} = 0$, soit un scalaire. En vertu d'un théorème général sur les opérateurs tensoriels, il en résulte que $\rho(0)$ a la forme

$$\rho(0) = \sum_{ij} a_{ij} \left[\frac{1}{2}(F_i F_j + F_j F_i) - \frac{1}{3}\delta_{ij} \boldsymbol{F}^2\right] + \frac{1}{2F+1}\mathrm{II} \qquad \text{(A3,7)}$$

les a_{ij} sont des coefficients qui dépendent du mode d'excitation et le coefficient de II est tel que Trace $\rho(0) = 1$.

Il résulte de cette expression de $\rho(0)$ que

$$\langle -m'|\rho(0)|-m\rangle = (-1)^{m-m'} \langle m|[\rho(0)]^*|m'\rangle = (-1)^{m-m'}\langle m|\rho(0)|m'\rangle. \qquad \text{(A3, 8)}$$

La propriété représentée par la 1re égalité est vraie en effet pour les opérateurs iF_i, pour leurs produits $(iF_i)\,(iF_j) = -F_i F_j$ et enfin pour $\rho(0)$.

2) Intégration sur les angles polaires de $\boldsymbol{R}_{01}$. — D'après la définition des opérateurs $\mathcal{O}$, (I,48) et (II,7)

$$e^{i\mathcal{H}t}\, \mathcal{O}(0, \mu_0\,;\, 1, \mu_1\,;\, t)\, e^{-i\mathcal{H}t}\, \rho(0)\, e^{i\mathcal{H}t}\, \mathcal{O}^*(0, \mu_0\,;\, 1, \mu_1\,;\, t)\, e^{-i\mathcal{H}t} = e^{i\mathcal{H}t}\, e^{iF_z\omega t} \Big\{ \sum_\lambda (\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D})|\mu_1\rangle \langle\mu_0|(\boldsymbol{u}_\lambda.\boldsymbol{D})\, \tilde\rho(t) \sum_{\lambda'} (\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D})|\mu_0\rangle\langle\mu_1|(\boldsymbol{u}_{\lambda'}.\boldsymbol{D}) \Big\}\, e^{-iF_z\omega t}\, e^{-i\mathcal{H}t} \qquad \text{(A3, 9)}$$

en posant

$$\tilde\rho(t) = e^{-iF_z\omega t}\, e^{-i\mathcal{H}t}\, (\rho(0)\, e^{i\mathcal{H}t}\, e^{iF_z\omega t}. \qquad \text{(A3, 10)}$$

Seule la partie entre accolades de l'expression (A3, 9) dépend des angles. Son élément de matrice $\langle m|, |m'\rangle$ est :

$$\sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ m''m''' \\ ijkl}} u_{\lambda i}\, u_{\lambda j}\, u_{\lambda' k}\, u_{\lambda' l}\, \langle m|D_i|\mu_1\rangle\langle\mu_0|D_j|m''\rangle \langle m''|\bar{\tilde\rho}(t)|m'''\rangle\langle m'''|D_k|\mu_0\rangle\langle\mu_1|D_l|m'\rangle.$$

Complétons les vecteurs $\boldsymbol{u}_1$ et $\boldsymbol{u}_2$ par un vec-

teur $\boldsymbol{u}_3 = \boldsymbol{u}_1 \wedge \boldsymbol{u}_2$. On voit aisément que

$$\sum_{\lambda,\lambda'=1,2} u_{\lambda i}\, u_{\lambda j}\, u_{\lambda' k}\, u_{\lambda' l} = (\delta_{ij} - u_{3i}\, u_{3j})\,(\delta_{kl} - u_{3k}\, u_{3l})$$

et l'intégrale sur les angles polaires de $\dfrac{\boldsymbol{R}_{01}}{R_{01}} = -\boldsymbol{u}_3$ de cette expression est

$$4\pi\Big[\delta_{ij}\,\delta_{kl} - \frac{1}{3}\,\delta_{ij}\,\delta_{kl} - \frac{1}{3}\,\delta_{ij}\,\delta_{kl} + \frac{1}{5}\,\delta_{ij}\,\delta_{jk}\,\delta_{kl} + \frac{1}{15}\,\delta_{ij(i\neq k)}\,\delta_{kl} + \frac{1}{15}\,\delta_{ik(i\neq j)}\,\delta_{jl} + \frac{1}{15}\,\delta_{il(i\neq j)}\,\delta_{jk}\Big]$$
$$= \frac{4\pi}{15}\,[6\delta_{ij}\,\delta_{kl} + \delta_{ik}\,\delta_{jl} + \delta_{il}\,\delta_{jk}]. \qquad \text{(A3, 11)}$$

Ainsi l'élément de matrice cherché est, après sommation sur les angles polaires de $\boldsymbol{R}_{01}$:

$$\frac{8\pi}{5}\sum_{\substack{m''m'''\\ ij}} < m\,|D_i|\,\mu_1 > < \mu_0\,|D_i|\,m'' > < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' > < m'''\,|D_j|\,\mu_0 > < \mu_1\,|D_j|\,m' >$$
$$+ \frac{4\pi}{15}\sum_{\substack{m''m'''\\ ij}} < m\,|D_i|\,\mu_1 > < \mu_0\,|D_j|\,m'' > < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' > < m'''\,|D_i|\,\mu_0 > < \mu_1\,|D_j|\,m' >$$
$$+ \frac{4\pi}{15}\sum_{\substack{m''m'''\\ ij}} < m\,|D_i|\,\mu_1 > < \mu_0\,|D_j|\,m'' > < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' > < m'''\,|D_j|\,\mu_0 > < \mu_1\,|D_i|\,m' >. \qquad \text{(A3, 12)}$$

Nous appellerons ρ'_1, ρ'_2, ρ'_3 les contributions de ces 3 termes à l'expression ρ'.

3) Évaluation de ρ'_3. — On a donc

$$\rho'_3 = \frac{4\pi}{15}\Big\{\tilde{e}^{i\mathcal{H}t}\,e^{iF_z\omega t}\Big[\sum_{\mu_1}\boldsymbol{D}|\mu_1>.<\mu_1|\boldsymbol{D}\Big]\,e^{-iF_z\omega t}\,e^{-i\mathcal{H}t}\Big\} \times\Big\{\sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0}} < m'''\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_0 > . < \mu_0\,|\boldsymbol{D}|\,m'' > < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' >\Big\}.$$

Or

$$\sum_{\mu_0} < m'''\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_0 > . < \mu_0\,|\boldsymbol{D}|\,m'' > = \sum_{q\mu_0} C_{1I}(F,\ m''' ;\ q,\ \mu_0)\ C_{1I}(F,\ m'' ;\ q,\ \mu_0) = \delta_{m''m'''}.$$

Donc l'opérateur $\sum_{\mu_0} \boldsymbol{D}|\mu_0>.<\mu_0|\boldsymbol{D} = \text{II}$ et il reste

$$\rho'_3 = \frac{4\pi}{15}\{e^{i\mathcal{H}t}\,e^{iF_z\omega t}\ \text{II}\ e^{-iF_z\omega t}\,e^{-i\mathcal{H}t}\}\ \{\text{Trace}\ [\text{II}\ \tilde{\rho}(t)]\} = \frac{4\pi}{15}\,\text{II}. \qquad \text{(A3, 13)}$$

4) Réduction des termes ρ'_1 et ρ'_2. — Nous montrerons maintenant que les termes ρ'_1 et ρ'_2 sont semblables. En effet, le terme de (A3, 12) donnant naissance à ρ'_2 est proportionnel à

$$\sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0\mu_1}} [< m\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_1 > . < m'''\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_0 >]\,[< \mu_0\,|\boldsymbol{D}|\,m'' > . < \mu_1\,|\boldsymbol{D}|\,m' >] < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' >$$
$$= \sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0\mu_1\\ qq'}} (-1)^{q+q'}\,C_{1I}(F,\,m\ ;\ q,\,\mu_1)\ C_{1I}(F,\,m'''\ ;\,-q,\,\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m''\ ;\,-q',\,\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m'\ ;\ q',\,\mu_1) < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' >.$$

Changeant les indices muets m'', m''', μ_0 en $-m''$, $-m'''$, $-\mu_0$ respectivement, utilisant la propriété (A3, 8), vraie pour $\tilde{\rho}(t)$ comme pour $\rho(0)$ et les relations de symétrie des coefficients de Glebsch-Gordan, on obtient :

$$\sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0\mu_1\\ qq'}} (-1)^{q+q'}\,C_{1I}(F,\,m\ ;\,q,\,\mu_1)\ C_{1I}(F,\,-m'''\ ;\,-q,\,-\mu_0)\ C_{1I}(F,\,-m''\ ;\,-q',\,-\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m'\ ;\ q',\,\mu_1) < -m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,-m''' >$$
$$= \sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0\mu_1\\ qq'}} (-1)^{q+q'+2(1+I-F)+m''-m'''}\,C_{1I}(F,\,m\ ;\ q,\,\mu_1)\ C_{1I}(F,\,m'''\ ;\ q,\,\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m''\ ;\ q',\,\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m'\ ;\ q',\,\mu_1) < m'''\,|\tilde{\rho}(t)|m'' >.$$

Or $I+1-F$ est entier et $2(I+1-F)$ est pair ; d'autre part, les seuls termes non nuls correspondent à

$$m''' = q + \mu_0, \qquad m'' = q' + \mu_0,$$

donc

$$m'' - m''' = q' - q \quad \text{et} \quad q + q' + m'' - m''' = 2q'$$

qui est pair aussi. On obtient donc :

$$\sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0\mu_1\\ qq'}} C_{1I}(F,\,m\ ;\ q,\,\mu_1)\ C_{1I}(F,\,m'''\ ;\ q,\,\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m''\ ;\ q',\,\mu_0)\ C_{1I}(F,\,m'\ ;\ q',\,\mu_1) < m'''\,|\tilde{\rho}(t)|m'' >$$
$$= \sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0\mu_1}} [< m\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_1 > . < \mu_0\,|\boldsymbol{D}|\,m''' >] < m'''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m'' > [< m''\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_0 > . < \mu_1\,|\boldsymbol{D}|\,m' >]$$

ce qui est semblable au terme donnant naissance à ρ'_1. Il en résulte que

$$\rho'_1 + \rho'_2 = \rho'_1 + \frac{1}{6}\,\rho'_1 = \frac{7}{6}\,\rho'_1 \qquad \text{(A3, 14)}$$

et qu'il suffit maintenant de calculer ρ'_1.

5) Méthode de calcul de ρ'_1. — a) *Élimination du temps.* — Nous avons posé

$$\rho'_1 = \frac{8\pi}{5}\sum_{ij}\Big\{\sum_{\mu_1} e^{i\mathcal{H}t}\,e^{iF_z\omega t}\,D_i|\mu_1><\mu_1|D_j\,e^{-iF_z\omega t}\,e^{-i\mathcal{H}t}\Big\} \times\Big\{\sum_{\substack{m''m'''\\ \mu_0}} < m''\,|\tilde{\rho}(t)|\,m''' > < m'''\,|D_j|\,\mu_0 > < \mu_0\,|D_i|\,m'' >\Big\}.$$

Nous allons montrer que ce résultat est indépendant de t et peut être calculé par conséquent en faisant $t = 0$. Remarquons que l'opérateur

$$e^{-iF_z \omega t}\, e^{-i\mathcal{H}t} = R(t)$$

représente une rotation $R(t)$ qui transforme les états $|m>_z$ et $|\mu>_z$ quantifiés par rapport aux axes Oxyz en des états $|m>_Z = R(t)|m>_z$ et $|\mu>_Z = R(t)|\mu>_z$, correspondant aux mêmes valeurs propres m et μ des composantes de $\boldsymbol{F}$ et $\boldsymbol{I}$ respectivement sur un axe OZ, les axes OXYZ étant déduits de Oxyz par la rotation $R(t)$. Nous poserons

$$R(t)|\mu_1> = \sum_{\mu'_1} R_{\mu_1\mu'_1}(t)|\mu'_1> \qquad \text{(A3, 15)}$$

et on aura

$$\sum_{\mu_1} R(t)|\mu_1> < \mu_1|R^{-1}(t)$$
$$= \sum_{\mu_1\mu'_1\mu''_1} R_{\mu_1\mu'_1}(t)\, R^*_{\mu_1\mu''_1}(t)|\mu'_1> < \mu''_1|$$
$$= \sum_{\mu'_1\mu''_1} \delta_{\mu'_1\mu''_1}|\mu'_1> < \mu''_1| = \sum_{\mu_1} |\mu_1> < \mu_1|. \qquad \text{(A3, 16)}$$

d'après les propriétés d'orthogonalité des coefficients $R_{\mu_1\mu'_1}(t)$.

Il en résulte que

$$< m|\rho'_1|m'> = \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{ij\\ m''m'''\\ \mu_0\mu_1}} < m|R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)|\mu_1>$$
$$< \mu_1|R^{-1}(t)\, D_j\, R(t)|m'> < m''|\tilde{\rho}(t)|m'''>$$
$$< m'''|D_j\, R(t)|\mu_0> < \mu_0|R^{-1}(t)\, D_i|m''>$$
$$= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{ij\\ m''m'''\\ \mu_0\mu_1}} < m|R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)|\mu_1>$$
$$< \mu_1|R^{-1}(t)\, D_j\, R(t)|m'>$$
$$< m''|\rho(0)|m'''> < m'''|R^{-1}(t)\, D_j\, R(t)|\mu_0>$$
$$< \mu_0|R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)|m''>. \qquad \text{(A3, 17)}$$

Or $R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)$ a les éléments de matrices de la composante i de $\boldsymbol{D}$ sur les axes $Oxyz$, entre les états quantifiés sur les axes $OXYZ = R(t)$ Oxyz. Ce sont les mêmes que ceux de la composante i de $\boldsymbol{D}$ sur les axes $OX'Y'Z' = R^{-1}(t)$ Oxyz, entre états quantifiés sur $Oxyz$. Or pour tout vecteur $\boldsymbol{V}$:

$$(V_i)_{X'Y'Z'} = \sum_k C_{ik}\, V_k$$

où les C_{ik} sont les coefficients d'une matrice unitaire :

$$\sum_i C_{ik}\, C_{il} = \delta_{kl}.$$

Donc

$$< m|R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)|\mu> = \sum_k C_{ik} < m|D_k|\mu>$$

et

$$\sum_i < m|R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)|\mu_1> < \mu_0|R^{-1}(t)\, D_i\, R(t)|m''>$$
$$= \sum_{ikl} C_{ik}\, C_{il} < m|D_k|\mu_1> < \mu_0|D_l|m''>$$
$$= \sum_{kl} \delta_{kl} < m|D_k|\mu_1> < \mu_0|D_l|m''>$$
$$= \sum_k < m|D_k|\mu_1> < \mu_0|D_k|m''>.$$

Utilisation cette relation dans (A3, 17), on obtient

$$< m|\rho'_1|m'> = \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{kl\\ m''m'''\\ \mu_0\mu_1}} < m|D_k|\mu_1> < \mu_1|D_l|m'>$$
$$< m''|\rho(0)|m'''> < m'''|D_l|\mu_0> < \mu_0|D_k|m''>$$

Le résultat est bien indépendant de t.

b) *Calcul de* ρ'_1 *pour* $t = 0$. — Le raisonnement que l'on vient de faire est valable pour une rotation quelconque R. Il en résulte que

$$< m|R^{-1}\, \rho'_1\, R|m'>$$
$$= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{ij\\ \mu_0\mu_1\\ m''m'''}} < m|D_i|\mu_1> < \mu_1|D_j|m'>$$
$$< m''|R^{-1}\, \rho(0)\, R|m'''> < m'''|D_j|\mu_0> < \mu_0|D_i|m''>. \qquad \text{(A3, 18)}$$

Si $\rho(0)$ était un scalaire, $R^{-1}\,\rho(0)\, R = \rho(0)$ et $R^{-1}\,\rho'_1\, R = \rho'_1$.

Si $\rho(0)$ se transforme dans une rotation comme la composante i, j d'un tenseur, on voit qu'il en est de même de ρ'_1. Or, ρ'_1 dépend linéairement de $\rho(0)$ et sera la somme des résultats obtenus en remplaçant dans (A3, 18) $\rho(0)$ par chaque terme de (A3, 7). On obtiendra ainsi un terme scalaire et des termes de la forme

$$a'_{ij}\left[\frac{1}{2}(F_i\, F_j + F_j\, F_i) - \frac{1}{3}\,\delta_{ij}\,\boldsymbol{F}^2\right];$$

$\dfrac{a'_{ij}}{a_{ij}}$ sera indépendant de i et j.

Il suffira de chercher sa valeur en prenant par exemple le cas où $i = j = z$, $m = m' = F$. Le terme $\dfrac{1}{2F+1}$ II dans (A3, 7) contribue à $< m|\rho'_1|m'>$ par

$$\frac{1}{2F+1}\,\frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{\mu_0\mu_1\\ m''m'''}} [< m|\boldsymbol{D}|\mu_1>.< \mu_0|\boldsymbol{D}|m''>]$$
$$[< m'''|\boldsymbol{D}|\mu_0>.< \mu_1|\boldsymbol{D}|m'>]\,\delta_{m''m'''}$$
$$= \frac{1}{2F+1}\,\frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{qq'\\ \mu_0\mu_1 m''}} C_{1I}(F, m\,;\, q, \mu_1)\, C_{1I}(F, m''\,;\, q, \mu_0)$$
$$C_{1I}(F, m''\,;\, q', \mu_0)\, C_{1I}(F, m'\,;\, q', \mu_1)$$

$$= \frac{1}{2F+1}\frac{8\pi}{5}\sum_{qq'\mu_1} C_{1I}(F, m\,;\, q, \mu_1)\, C_{1I}(F, m'\,;\, q', \mu_1) \times \frac{2F+1}{3}\delta_{qq'} = \frac{8\pi}{15}\delta_{mm'}.$$

La contribution correspondante à ρ_1' est donc $\frac{8\pi}{15}$ II et à $\rho_1' + \rho_2'$ elle est $\frac{28\pi}{45}$ II.

Pour les autres termes, le rapport a'_{ij}/a_{ij} sera déterminé par

$$\frac{a'_{ij}}{a_{ij}} < F \left| F_z^2 - \frac{1}{3}\boldsymbol{F}^2 \right| F >$$

$$= \frac{8\pi}{5}\sum_{\substack{\mu_0\mu_1\\ m''m'''}} [< F\,|\boldsymbol{D}|\,\mu_1 > . < \mu_0\,|\boldsymbol{D}| m'' >]$$

$$< m'' \left| F_z^2 - \frac{1}{3}\boldsymbol{F}^2 \right| m''' > [< m'''|\boldsymbol{D}|\,\mu_0 > . < \mu_1\,|\boldsymbol{D}|\, F >]$$

$$= \frac{8\pi}{5}\sum_{\substack{qq'\\ \mu_0\mu_1 m''}} C_{1I}(F, F\,;\, q, \mu_1)\, C_{1I}(F, F\,;\, q', \mu_1)$$

$$C_{1I}(F, m''\,;\, q, \mu_0)\, C_{1I}(F, m''\,;\, q', \mu_0)\left[m''^2 - \frac{F(F+1)}{3}\right].$$

D'où :

$$\frac{a'_{ij}}{a_{ij}} = \frac{16\pi}{21}\alpha(2F+1) \quad \text{par définition de } \alpha :$$

$$\alpha = \frac{63}{10F(2F-1)(2F+1)} \times \sum_{\mu m} |C_{1I}(F, F\,;\, F-\mu, \mu)\, C_{1I}(F, m\,;\, F-\mu, m-F+\mu)|^2 \left[m^2 - \frac{F(F+1)}{3}\right] \quad \text{(A3, 19)}$$

et finalement :

$$\rho_1' + \rho_2' = \frac{7}{6}\left\{\sum_{ij}\frac{16\pi\alpha}{21}(2F+1)\, a_{ij}\left[\frac{F_i F_j + F_j F_i}{2} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\boldsymbol{F}^2\right]\right\} + \frac{28\pi}{45}\text{II} = \frac{8\alpha\pi}{9}(2F+1)\left\{\rho(0) - \frac{1}{2F+1}\text{II}\right\} + \frac{28\pi}{45}\text{II}$$

$$\rho_1' + \rho_2' + \rho_3' = \frac{8\pi(2F+1)}{9}\left\{\alpha\rho(0) + \frac{1-\alpha}{2F+1}\text{II}\right\}. \quad \text{(A3, 10)}$$

Le calcul de l'expression (A3, 19) donne les résultats suivants :

Si $F = I + 1$ $\quad \alpha = \frac{7}{100}\frac{(F+1)(2F+3)}{F(2F-1)}$

Si $F = I$ $\quad \alpha = \frac{7}{100}\frac{(2F-1)(2F+3)}{F(F+1)}$

Si $F = I - 1$ $\quad \alpha = \frac{7}{100}\frac{F(2F-1)}{(F+1)(2F+3)}$.

Manuscrit reçu le 2 mars 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Barrat (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1959, 20, 541.
[2] Schiff (L. I.), *Phys. Rev.*, *a*) 1956 **103**, 443 ; *b*) 1956, **104**, 1481.
[3] Guiochon (M. A.), Blamont (J. E.) et Brossel (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1839 ; *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99. Blamont (J. E.), *Thèse*, Paris, 1957 ; *Ann. Physique*, 1957, **2**, 551.
[4] Bitter (F.) et Brossel (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 308. Brossel (J.), *Thèse*, Paris, 1952 ; *Ann. Physique*, 1952, **7**, 622.
[5] Weisskopf (V.), *Ann. Physique*, 1931, **9**, 23. Breit (G.), *Rev. Mod. Physics*, 1933, **5**, 91.
[6] Voir Mitchell et Zemansky, " Resonance Radiation and Excited Atoms ", ch. 5.
[7] Von Keussler (V.), *Ann. der Phys.*, 1927, **82**, 793. Lennuier (R.) et Cojan (J. L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1450. Lennuier (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2230. Olson (H. F.), *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 443. Mrozowski (S.), *Z. Physik*, 1931, **68**, 278.
[8] Barrat (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785.
[9] Webb (H. W.) et Messenger (H. A.), *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 319. Garrett (P. H.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 779. Holstein (T.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1212. Holstein (T.), Alpert (D.) et McCoubrey (A. O.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1257 ; 1951, **82**, 567 ; 1952, **85**, 985.
[10] Barrat (J. P.), *Thèse*, Paris, 1959, n° du microfilm C. N. R. S. 38, 808.

ÉTUDE DES ÉLECTRONS ET DES RAIES X D'AUTOIONISATION ÉMIS SIMULTANÉMENT AVEC LE RAYONNEMENT β DU PROMETHEUM 147

Par F. SUZOR et G. CHARPAK,
Laboratoire de Synthèse Atomique, C. N. R. S.

Résumé. — Utilisant 2 compteurs proportionnels en coïncidence, on trouve pour la raie *X-L* d'autoionisation du prometheum 147 l'intensité $(3,2 \pm 0,2)\,10^{-4}$. Le spectre des électrons émis simultanément avec le rayonnement β est un spectre décroissant avec l'énergie, en fort désaccord avec la théorie de l'autoionisation, et d'intensité 160.10^{-4} entre 1 et 5 keV et 50.10^{-4} entre 5 et 20 keV.

Abstract. — With 2 proportional counters in coincidence, a study has been made of the low energy photon and electron spectrum in ^{147}Pm. The intensity of the autoionisation *LX*-ray is found to be $(3,2 \pm 0,2)\,10^{-4}$. The electron spectrum emitted simultaneously with the β spectrum, in strong disagreement with theory, is found to reach 160×10^{-4} between 1 and 5 keV and 50×10^{-4} between 5 and 20 keV.

I. Raies X d'autoionisation. — Cette étude faisant suite à des expériences analogues sur le phosphore 32 et le soufre 35 [1] a été effectuée avec un spectromètre à compteurs proportionnels en coïncidence [2].

La désintégration radioactive du prometheum 147 est accompagnée dans certains cas d'une ionisation de l'atome résiduel de samarium. Pour mesurer l'intensité du pic à 5,6 keV des différentes

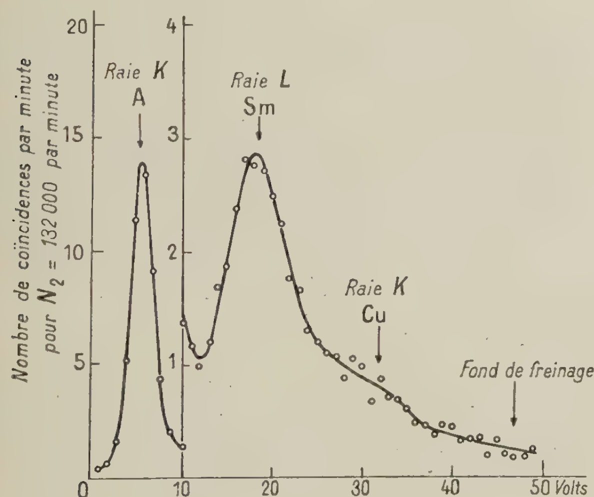


Fig. 1.

raies *X-L* ainsi obtenues, qui ne peuvent être séparées étant donné le faible pouvoir de résolution de notre spectromètre, nous avons rempli les compteurs d'un mélange d'argon sous une pression de 60 cm de mercure et de propane sous 6 cm. Dans le compteur 1, vu de la source sous un angle solide 2π, les photons étaient enregistrés à travers un écran de 40 mg/cm² de beryllium servant de support à la source. Dans le compteur 2, vu de la source sous un angle solide $0,78 \times 2\pi$ était enregistré le rayonnement β traversant un écran d'aluminium de 0,23 mg/cm². La figure 1 reproduit le spectre des impulsions en coïncidence dans les 2 compteurs ; dans le compteur 1 ces impulsions sont enregistrées dans un sélecteur à 50 canaux, couvrant dans le cas présent un domaine d'énergie de 1 à 12 keV ; dans le compteur 2, seules sont enregistrées les impulsions correspondant à une énergie supérieure à 10 keV (132 000 impulsions par minute).

Ce spectre des coïncidences a été obtenu après soustraction du mouvement propre et des coïncidences fortuites, connus avec précision. La raie *X-K* de l'argon de 3,0 keV provient de l'ionisation par le rayonnement β des atomes d'argon voisins de la source ; étant très nettement séparée, cette raie n'est pas gênante. Le pic de 5,6 keV dont on veut mesurer l'intensité est superposé à un fond de freinage et à une faible raie de 8,0 keV qui est la raie *K* du cuivre, correspondant à une ionisation des parois du compteur, par des photons de plus grande énergie. La séparation du pic de 5,6 keV s'opère facilement et permet d'obtenir, compte tenu des angles solides et de l'efficacité du compteur, pour les raies *X-L* d'autoionisation la valeur $(3,2 \pm 0,2)\,10^{-4}$. En admettant pour le rendement de fluorescence de la couche *L* du samarium la valeur 0,19, on trouve pour la probabilité d'autoionisation dans la couche *L* la valeur

$$(1,7 \pm 0,1)\,10^{-3}.$$

Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Boehm et Wu [3] $(2,05 \pm 0,3)\,10^{-3}$ et celle prévue théoriquement [4] par Levinger $(1,9.10^{-3})$.

Pour mesurer l'intensité des raies *K* d'autoionisation du prometheum 147, d'énergie 40 keV,

nous avons rempli les compteurs avec du krypton sous une pression de 59 cm de mercure et du propane sous 6 cm. L'emploi du krypton, rendu nécessaire pour avoir une efficacité suffisante, présente l'inconvénient de donner un mouvement propre important. Nous avons obtenu pour la probabilité d'autoionisation dans la couche K la valeur imprécise $(0{,}8 \pm 0{,}8)\ 10^{-4}$. Cette détermination a déjà été effectuée par Boehm et Wu [3] qui ont obtenu $(3{,}85 \pm 0{,}5)\ 10^{-4}$ et par H. Langevin-Joliot [5] qui a obtenu $(1{,}3 \pm 0{,}3)\ 10^{-4}$. Si imprécise que soit notre mesure, elle confirme cette dernière détermination, car une intensité aussi grande que celle annoncée par Boehm et Wu aurait donné un pic très visible dans notre spectromètre.

II. **Spectre des électrons.** — Comme dans le cas du soufre 35 [1], l'étude des électrons émis simultanément avec le rayonnement β du prometheum 147 a été effectuée avec des compteurs remplis sous une pression de 8 cm de propane. La source déposée sur une membrane de formvar aluminisé d'une épaisseur d'environ 40 μg/cm² et d'un diamètre 3 mm était directement en contact avec le gaz du compteur 1, vu sous un angle solide 2π, le rayonnement β étant enregistré dans le compteur 2 (dispositif identique à celui employé pour le soufre 35 et le phosphore 32). La figure 2 représente le spectre des électrons émis dans un angle solide 4π pour 10^4 rayons β. Dans les conditions expérimentales employées aucun effet parasite ne peut être dû à une rétrodiffusion du rayonnement β par le gaz. L'effet parasite des électrons projetés par le rayonnement β a été discuté à propos du soufre 35 [1] dont le rayonnement β présente une énergie analogue à celle du prometheum 137 ; la même correction pour des énergies supérieures à 7 ou 10 keV que celle effectuée dans le cas du soufre 35 a été appliquée au résultat expérimental, permettant ainsi d'obtenir le spectre de la figure 2. Ce spectre se décompose en un fond continu décroissant et en un pic correspondant aux électrons Auger de la couche L. La théorie de l'autoionisation [4] prévoit pour ce fond continu une intensité considérablement plus faible représentée sur la figure 2. Il faut remarquer que ce spectre présente dans la région de 1 à 5 keV une intensité de $160 . 10^{-4}$ montrant un désaccord avec la théorie beaucoup plus important que celui que nous avons obtenu avec le soufre 35 et le phosphore 32, et présente dans la région comprise entre 5 et 20 keV une intensité de $50 . 10^{-4}$ analogue à celle obtenue avec le soufre 35.

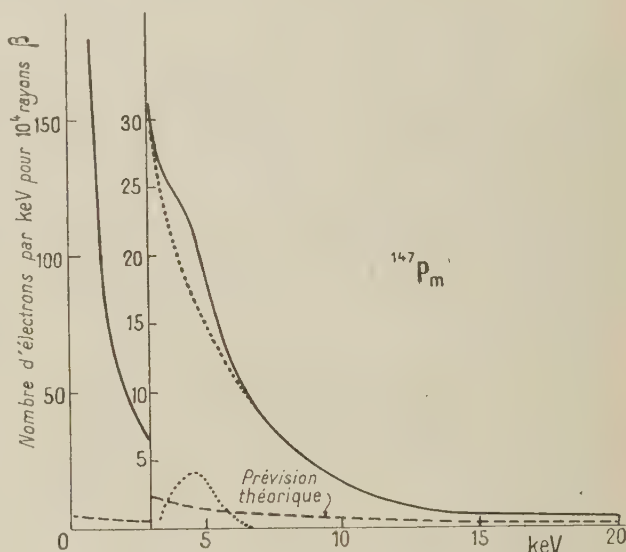


Fig. 2.

Ce travail a été accompli grâce aux moyens mis à notre disposition par le Centre National de la Recherche Scientifique et à une subvention du Commissariat à l'Énergie Atomique.

Manuscrit reçu le 13 février 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Suzor (F.) et Charpak (G.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20** 25 et 31.

[2] Charpak (G.) et Suzor (F.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 167 A.

[3] Boehm (F.) et Wu (C. S.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 518.

[4] Migdal (A.), *J. Phys. U. R. S. S.*, 1941, **4**, 449. Feinberg (E. L.), *J. Phys. U. R. S. S.*, 1941, **4**, 424. Levinger (J. S.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 11. Grard (F.), *Thèse*, 1958, Université libre de Bruxelles.

[5] Langevin-Joliot (H.), Thèse. *Ann. Physique*, 1957, **2**, 16.

LETTRES A LA RÉDACTION

I. CONSIDÉRATIONS SUR LE RENDEMENT DES SYSTÈMES UTILISANT L'ÉNERGIE SOLAIRE EN RÉGIME DYNAMIQUE [1].

Par M. TOUCHAIS et J. OUALID,

Les travaux exécutés par le Laboratoire du Pr Perrot en 1957 et 1958, ont surtout été un effort pour mieux appréhender les éléments du problème de la transformation de l'énergie solaire par voie thermoélectrique, de préciser les diverses notions de rendements, d'analyser les différentes causes de pertes, de simplifier enfin le formalisme mathématique de manière à se représenter plus facilement l'allure des phénomènes.

Si on considère un système utilisant l'énergie solaire en régime dynamique en vue d'utiliser l'énergie transformée, il reçoit une certaine puissance incidente

$$CE,$$

E étant l'éclairement énergétique solaire au niveau du sol, C est alors la concentration du système de miroirs. L'énergie absorbée par la plaque réceptrice est :

$$Q_a = C'ESa,$$

S, surface de la plaque, a son pouvoir absorbant ;
$C' = KC$, avec $K < 1$, rendement des milieux traversés par les rayons solaires avant de parvenir sur la plaque.

Soit Q_p l'énergie perdue par rayonnement et convection de la plaque portée à T °K, la puissance effectivement disponible à l'équilibre des températures sera :

$$Q_e = Q_a - Q_p.$$

Si le système étudié est un *réchauffeur* (*fig.* 1*a*),

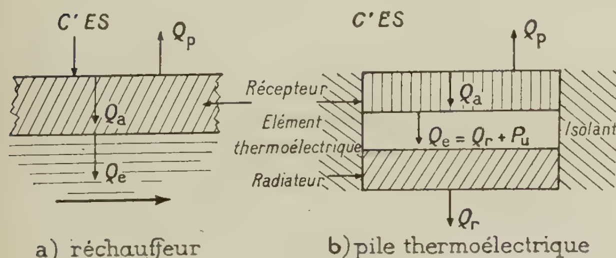


FIG. 1.

l'énergie Q_e est emportée par le fluide chauffé ; si c'est une *pile thermoélectrique* (*fig.* 1*b*) $Q_e = Q_r + P_u$, somme de la puissance thermique dissipée par les ailettes de refroidissement (radiateur) et de la puissance électrique utilisée dans le circuit extérieur. Le rendement de la captation est alors le rapport :

$$\eta_p = \frac{Q_e}{CES} = \frac{C'}{C} a \left(1 - \frac{Q_p}{Q_a}\right).$$

Pour améliorer η_p il faut : 1. Améliorer le rendement C'/C de la contration. 2. Rendre le pouvoir absorbant a aussi voisin de 1 que possible. 3. Augmenter Q_a, donc augmenter la concentration. 4. Diminuer Q_p, c'est-à-dire diminuer les pertes par rayonnement et convection.

En résumé pour avoir un bon rendement de la captation, il faut : 1. Concentrer. 2. Utiliser des procédés sélectifs. 3. Supprimer la convection.

La première condition est un problème que l'on peut considérer provisoirement comme résolu. Les deux autres conditions doivent être étudiées simultanément. Nous résumons très brièvement les résultats obtenus.

Les expériences ont été faites en régime statique et ont porté sur la température limite T_c atteinte par une plaque sélective isolée, placée dans le vide à des pressions variables et éclairée sur une de ses faces.

Le tableau résume les résultats obtenus. Il montre que la plupart des plaques métalliques polies atteignent une température limite inférieure à celle des plaques noircies, quand il y a de la convection, mais que l'inverse se produit lorsque la plaque est sous vide.

R est le facteur de réflexion moyen dans le visible, ε_a le pouvoir émissif moyen à la température T_c.

On peut abaisser R soit par une mince couche d'oxyde, soit en projetant sur sa surface des couches minces multiples à haut et bas indices (surface de Turner), soit par un traitement chimique approprié à la surface (Surface de Tabor).

On peut augmenter a en utilisant deux plaques réceptrices planes faisant entre elles un angle inférieur à 180° afin d'obtenir des réflexions multiples du rayonnement incident.

Un circuit thermoélectrique se compose habituellement de deux barreaux 1 et 2 choisis de telle manière que leurs effets s'ajoutent. Ces barreaux sont reliés du côté des soudures chaudes par un conducteur qui est le récepteur thermique à la température T_c. Le circuit est extérieurement fermé sur un conducteur R_e à la température T_a, et raccordé aux barreaux thermoélectriques par des éléments conducteurs de même nature que le récepteur (radiateur) à la température T_f.

On peut définir dans un tel circuit trois sortes de rendement :

1. Le rendement interne : $\eta_i = \dfrac{P_u}{Q_e}$,

2. Le rendement global : $\eta_G = \dfrac{P_u}{Q_a}$,

3. Le rendement total : $\eta_T = \dfrac{P_u}{CES}$.

[1] Voir note de la lettre suivante, page 651.

TABLEAU

Nature des plaques	$1 - R$	ε	$\frac{1 - R}{\varepsilon}$	T_c Limite sous les pressions (mm de Hg) 760	4,5.10⁻³	0,5 × 10⁻⁴
—	—	—	—	—	—	—
Plaque noircie sur les 2 faces	1	0,95	1,05	120°	200°	200°
Plaque de cuivre polie	0,21	0,06	3,5	50°	120°	260°
Plaque d'aluminium polie	0,24	0,078	3,1	60°	140°	300°
Plaque de zinc polie	0,55	0,15	3,7	100°	180°	320°
Plaque de nickel polie	0,37	0,11	3,4	95°	160°	340°
Plaque de fer polie	0,37	0,11	3,4	95°	180°	350°
Plaque de nickel oxydée	0,91	0,19	4,8	100°	260°	370°
Plaque de fer oxydée	0,92	0,18	5,1	110°	260°	370°
Plaque d'aluminium (Tabor)	0,85	0,11	7,7	75°	200°	450°
Plaque d'aluminium (Turner)	0,96	0,14	7	125°	300°	465°

C'est ce dernier qui compte en définitive, cependant c'est le premier qui est souvent seul pris en considération.

Il existe entre ces trois rendements et celui de la captation la relation

$$\eta_T = a \qquad \eta_G = \eta_p \times \eta_i.$$

Rendement interne. — Joffe a donné l'expression suivante du rendement interne :

$$\eta_i = \theta \frac{M - 1}{M + \frac{T_c}{T_f}},$$

avec $\theta = \dfrac{T_c - T_f}{T_c}$ (rendement de Carnot)

$$M = \sqrt{1 + z\frac{(T_c + T_f)}{2}} \qquad \text{et} \qquad z = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}{(\sqrt{\rho_1 \chi_1} + \sqrt{\rho_2 \chi_2})^2}$$

$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$: somme des pouvoirs thermoélectriques des barreaux 1 et 2,

ρ : résistivité d'un barreau,

χ : conductivité thermique du barreau.

La formule montre que le rendement dépend des températures T_c et T_f, et de la grandeur z caractéristique des matériaux utilisés et que l'on appelle le facteur de mérite (z est de l'ordre de 10^{-3} pour les semi-conducteurs et 10^{-5} pour les métaux)..

Avec les matériaux actuels, les rendements internes ainsi calculés, sont nettement inférieurs à 10 %. Dans ces conditions, nous avons pensé qu'on pourrait utiliser des hypothèses simplificatrices afin d'obtenir une formule de η_i algébriquement plus maniable. Nous avons alors admis que pour les faibles rendements, tout se passait comme si la transformation de chaleur en énergie électrique se faisait au niveau de la jonction chaude et que les pertes par effet Joule n'apparaissaient qu'à ce niveau. On trouve alors que le maximum de rendement

$$\eta_i \simeq \frac{z}{4}(T_c - T_f),$$

avec une erreur qui est sensiblement

$$\Delta\eta_i = \eta_i^2/\theta.$$

Lorsque les rendements sont faibles, nous avons trouvé qu'ils pouvaient être facilement déterminés expérimentalement. Il suffit de mesurer la variation ΔT_c de température de la soudure chaude à circuit fermé et à circuit ouvert et on a très approximativement

$$\eta_i = \frac{\Delta T_c}{T_c - T_f}.$$

Rendement total. — Nous avons établi l'expression du rendement global, et par conséquent du rendement total ; elle n'est pas simple, mais dans le cas des rendements faibles, et en se plaçant au maximum de la puissance utile, nous avons obtenu la formule simplifiée

$$\eta_T = amZ$$

avec $m = z/4$ et $Z = \dfrac{T_c - T_f}{1 + (Q_p/Q_r)}$.

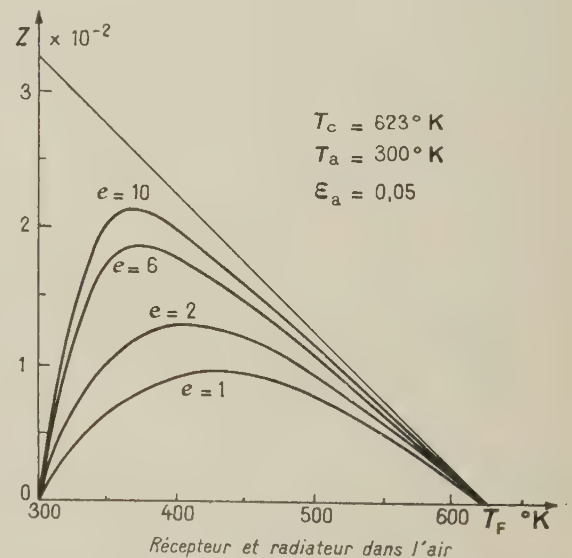


Fig. 2.

Q_p étant la puissance perdue par rayonnement et convection de la plaque chaude, Q_r étant la puissance dissipée par le radiateur.

a et m sont fixés par construction. Il importe d'étudier les variations de η_p avec z. η_T est maximum avec Z maximum. Si on construit la surface

$$F(Z, T_c, T_f),$$

on s'aperçoit que Z est une fonction croissante de T_c. T_c doit être le plus grand possible, sa valeur est limitée par le point de fusion du matériau ; T_c doit donc être considéré comme une donnée.

Pour une valeur donnée du rapport e entre la surface radiatrice et la surface réceptrice, Z n'est fonction que de T_f (*fig.* 2).

La température T_f est déterminée par le maximum de Z, et par suite tous les éléments nécessaires à la construction du système : la concentration et le rapport s/l des dimensions des barreaux. Ce qui finalement était le but recherché.

Lettre reçue le 12 mars 1959.

II. L'UTILISATION DE L'U. V. SOLAIRE CONCENTRÉ (1)

Par F. Juston Coumat et S. Martinuzzi,

Nous avons étudié à la Faculté des Sciences différents types de photo-transformations irréversibles et réversibles.

Phototransformations irréversibles. — Un appareillage constitué par un ballon laboratoire à double enveloppe dans laquelle circule un liquide refroidisseur et filtreur, est placé au foyer d'un miroir en aluminium de 2 m de diamètre. Cet appareillage nous a permis l'étude de certaines halogénations ; en particulier la chloration du benzène (voir *fig.* 1).

La chloration était conduite de la façon suivante : du benzène est vaporisé par un injecteur dans la chambre expérimentale, et soumis au contact d'un abondant courant de chlore, le tout étant irradié par le flux ultraviolet concentré au foyer d'un miroir. Après 15 minutes, on arrête les courants de chlore et de benzène, et on recueille sur les parois du ballon, les produits formés qui se sont déposés.

En faisant varier différents paramètres tels que température, longueur d'onde actinique, débit de chlore et de benzène, on peut obtenir certains isomères de composés chlorés, comme le Gammhexane, avec un rendement très élevé par rapport aux méthodes industrielles classiques.

Phototransformations réversibles. — Des essais ont été faits sur les phénomènes d'oxydo-réduction prenant naissance sous l'effet des U. V. Dans une solution ferreuse de colorants organiques divers (système thionine-fer).

(1) Cette lettre et la précédente sont extraites d'une communication à la Société des Sciences d'Afrique du Nord faite à la séance du 2 décembre 1958 au cours de laquelle MM. Perrot et Savornin ont donné un compte rendu du colloque international de Montlouis sur les applications de l'énergie solaire.

Une étude est en cours sur les effets photoélectriques observés avec des semi-conducteurs organiques en phase liquide et en phase solide.



Fig. 1.

Un montage, sur le grand miroir de 8,40 m de la Bouzaréah, pour l'étude de la photolyse de l'acétone et le piégeage des radicaux libres est en voie de réalisation.

Lettre reçue le 12 mars 1959.

DESCRIPTION D'UN DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL PERMETTANT L'ÉTUDE SOUS VIDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LAMES MÉTALLIQUES MINCES

Par J. P. David et J. Tortosa,
Laboratoire de Physique (P. C. B.) de la Faculté d'Alger.

On sait [1], [2], [3], [4], qu'il est indispensable, dans l'étude des propriétés optiques des couches métalliques minces, de faire les mesures sous le vide dans lequel les couches ont été préparées. Nous décrivons ici un dispositif expérimental qui permet de déterminer pour une lame mince donnée : le facteur de réflexion $\mathcal{R}$ côté vide ; le facteur de réflexion $\mathcal{R}'$ côté support ; le facteur de transmission $\mathcal{T}$; la différence de phase $\Delta\varphi'$ lorsqu'on passe de la réflexion dans le support sur le métal à la réflexion dans le support sur le vide. $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ sont déterminés à partir des flux incident, réfléchis et transmis.

La figure montre la coupe du dispositif servant à la préparation et à l'étude des lames. Ce dispositif est situé dans une cloche de verre dans laquelle peut être maintenue une pression de 5.10^{-6} mm de Hg. Un piège à air liquide permet d'abaisser cette pression à 10^{-6} mm de Hg.

Le métal à vaporiser est déposé dans un creuset tronconique K en corindon chauffé par une spirale de tungstène enrobée d'alumine déshydratée. Avant chaque projection, on fait chauffer ce creuset pendant dix minutes et on vaporise sur un cache M ce qui permet d'éliminer les impuretés que peut contenir le

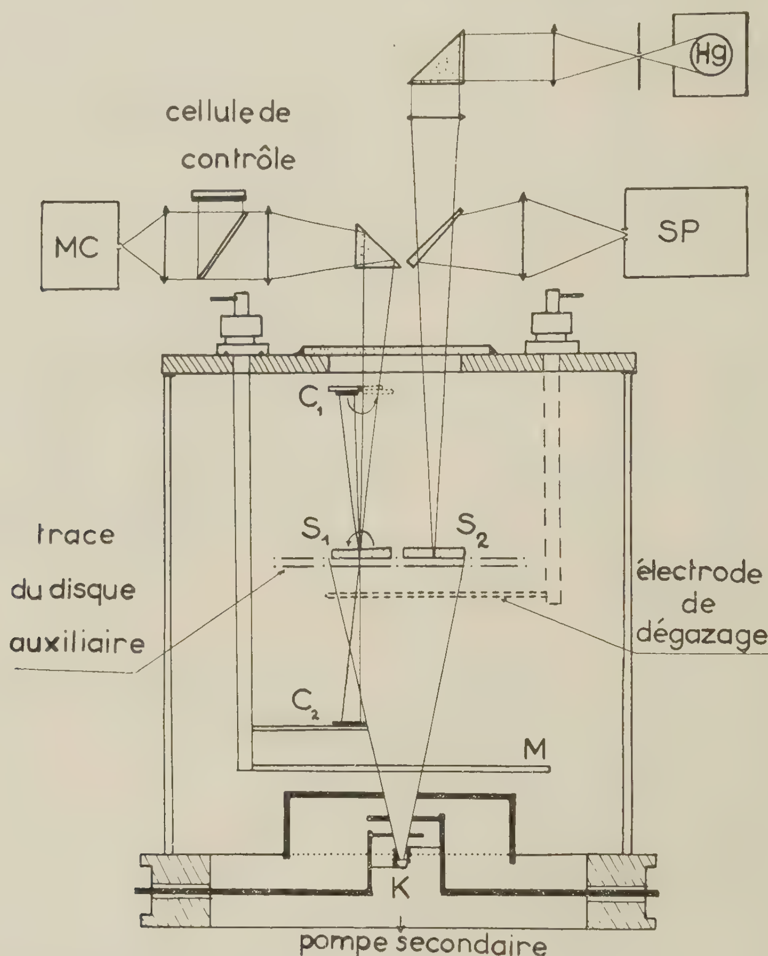


Fig. 2.

creuset. Une série de diaphragmes en mica ou en aluminium délimite l'angle de projection. Le creuset est situé à 25 cm au-dessous des lames à métalliser. Dans une expérience préalable, on détermine par une méthode optique, l'indicatrice de projection du creuset en fonction de l'angle de projection. Ceci permet de déterminer autour de la verticale du creuset des lignes d'égales épaisseur. On s'arrange alors pour placer les lames étudiées en des points pour lesquels l'épaisseur du métal vaporisé est comparable.

Les supports utilisés sont en quartz ; après un premier nettoyage chimique, ces supports sont dégazés ioniquement. L'un d'eux S_1 est une lame prismatique de petit angle ; l'autre S_2 est une lame à faces parallèles taillée perpendiculairement à l'axe. On peut faire subir à la lame S_1 une rotation de 180° autour d'un axe passant par son milieu, ce qui permet de la retourner face pour face. Une cellule photoélectrique C_1 reçoit le flux réfléchi par la lame côté vide ou côté support. On peut faire pivoter cette cellule autour d'un axe horizontal et la placer de telle sorte qu'elle reçoive le flux incident. Enfin, une cellule C_2 reçoit le flux transmis par la lame. La source est une lampe à filament de tungstène, placée devant un monochromateur MC permettant d'isoler des radiations de longueurs d'onde comprises entre 4 000 Å et 7 000 Å.

Un dispositif de contrôle optique permet, en agissant sur la tension d'alimentation de la source de maintenir le flux incident constant pendant les mesures de flux pour une même longueur d'onde. On forme sur la lame à faces parallèles une très petite image d'un diaphragme éclairé par une source à vapeur de Hg. La lame à face parallèles donne un système d'anneaux à l'infini que l'on projette suivant un diamètre sur la fente d'un spectrographe SP.

Lorsqu'on vaporise le métal, il se produit un chan-

gement de phase que l'on détermine pour diverses longueurs d'onde à partir des variations de diamètre des anneaux observés, en utilisant une méthode classique [5].

On détermine l'épaisseur finale de la couche en pesant avant et après l'expérience un couvre-objet de microscope placé aussi près que possible des lames à métalliser ; d'autre part, un disque auxiliaire tournant, portant 12 lames témoins, et actionné de l'extérieur, permet, en suivant la variation du facteur de transmission d'une lame témoin, de contrôler le taux d'évaporation ou d'évaluer l'épaisseur de métal déposé pendant chaque partie de la projection.

Plusieurs techniques de projection ont été expérimentées :

1° *Évaporation unique :* Une lame d'épaisseur finale massive e mμ est obtenue en vaporisant en une seule fois e mμ. Il faut donc faire autant d'expériences que d'épaisseurs pour lesquelles on veut déterminer les propriétés optiques.

2° *Évaporation continue :* On étudie la variation des propriétés optiques au cours de la projection qui doit être forcément lente.

3° *Évaporations successives :* Une couche d'épaisseur finale e mμ est obtenue par n évaporations successives. L'épaisseur des couches successives peut être la même e/n ou non. Après chaque projection, on étudie les propriétés optiques. On contrôle les épaisseurs successives par les lames témoins et on obtient l'épaisseur finale par pesée du couvre-objet.

4° *Évaporation d'une couche en escaliers :* On fabrique sur la même lame et dans les mêmes conditions de projection une série de couches d'épaisseur e, $2e$, $3e$, $4e$ ... ne ; le couvre-objet reçoit l'épaisseur ne.

Trois montages de ce type ont été réalisés au Laboratoire : l'un permettant les mesures de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ sous vide a été utilisé dans l'étude du gallium en couches minces [6] ; un autre permettant les mesures de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$, $\Delta\varphi'$ sous vide a été utilisé dans l'étude de couches minces d'argent [7].

Une troisième version est montée dans la chambre de projection d'un diffractographe électronique et doit permettre d'avoir, en plus des propriétés optiques, des diagrammes de diffraction des mêmes couches.

Lettre reçue le 20 mars 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Perrot (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1629.
[2] Perrot (M.) et David (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 194.
[3] Perrot (M.), David (J. P.), Koch (J.) et Saugier (M. T.), Publications Scientifiques de l'Université d'Alger, 1956, tome II, n° 1.
[4] Dumontet (P.), Perrot (M.) et Tortosa (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2488.
[5] Rouard (P.), *Ann. Physique*, 1937, 7, 291.
[6] Tortosa (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 2031.
[7] David (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 1139.

UN SPECTROMÈTRE MICROONDE ENREGISTREUR POUR L'ÉTUDE DES GAZ (PRESSIONS MOYENNES)

Par Démetre Ilias,
Laboratoire de Physique de l'Atmosphère
(Faculté des Sciences, Paris).

Introduction. — L'appareil présenté ici est un spectromètre à cavités résonnantes que nous avons convenablement réalisé de façon qu'il permette l'enregistrement continu du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction d'un gaz, en fonction de sa pressioo. La technique des impulsions, originalement proposée pour l'interprétation des signaux des cavités par le Pr Gozzini de l'Université de Pise [1], [2], est ici utilisée dans un sens différent. Partant des appareils du même genre déjà réalisés à Pise et à Paris (Laboratoire de Physique de l'Atmosphère) [3], on aboutit à un type modifié de spectromètre à lecture directe qui peut également servir comme réfractomètre ou comme Q-mètre en hyperfréquences.

1. **Principe de l'appareil.** — Le schéma d'ensemble est représenté (*fig.* 1). Partant des relations classiques, on trouve :

pour l'absorption par le gaz : $\alpha = (\text{Cte}) \Delta t_a$

pour son indice de réfraction : $n = (\text{Cte})\, t_n$.

t_n représente le déplacement, dans le temps de la réponse de la cavité de mesure, où l'on admet le gaz à étudier, par rapport à la cavité de référence. t_a est la distance entre les deux zéros de la dérivée seconde de la réponse de la cavité de mesure (*fig.* 2). L'appareil mesurera les quantités t_n et t_a, ainsi que la vitesse de modulation du klystron.

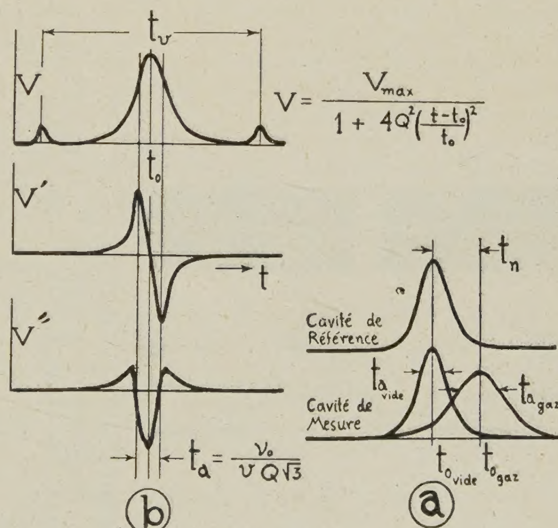


Fig. 2. — Formes de réponses (courbes de résonance) des cavités.

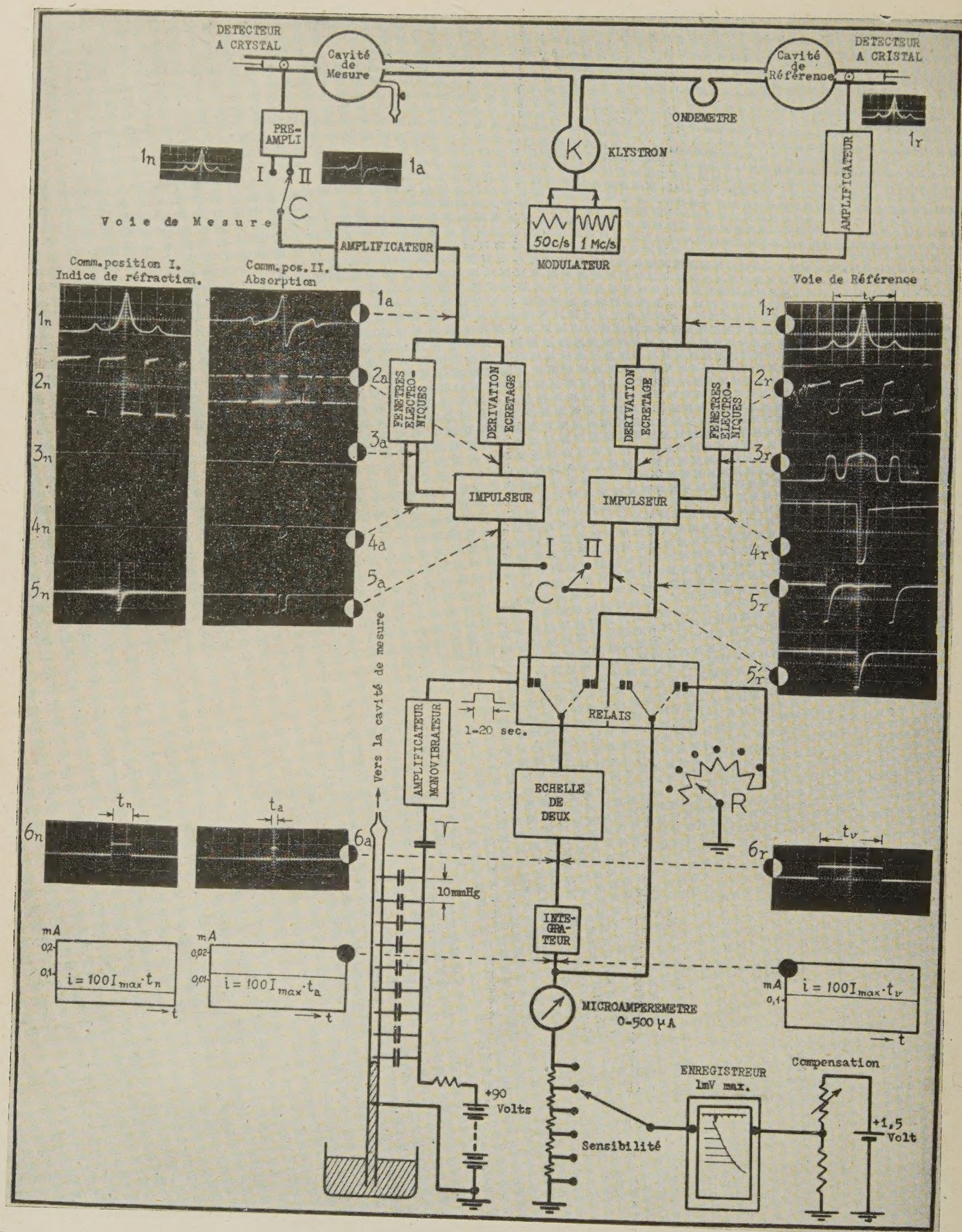


FIG. 1. — Schéma d'ensemble et oscillogrammes (balayage horizontal 400 μ sec/cm) illustrant le fonctionnement de l'appareil.

2. **Fonctionnement.** — L'ensemble amplificateur-dérivation et écretage-fenêtres électroniques-impulseurs, un par voie (*fig.* 1), fournit dans chaque demi-période du balayage un couple d'impulsions convenables séparés dans le temps par l'intervalle t_a ou t_n. L'autre ensemble qui comporte l'échelle de deux, l'intégrateur et l'enregistreur de sortie, reçoit par l'intermédiaire d'un relais, les impulsions mentionnées et donne un courant continu proportionnel à leur distance. Le facteur de proportionnalité est bien déterminé et constant. L'enregistreur est actionné par le moyen de ce courant continu.

Pour la mesure de la vitesse de modulation v, une deuxième modulation est imposée au klystron à l'aide d'un générateur sur 1 Mc/s à cristal (voir modulateur *fig.* 1). La distance t_v entre les deux maxima latéraux de la courbe de réponse (fig. 1, 1r) correspondant à une différence de fréquence de 2 Mc/s, la vitesse de balayage se trouve déterminée.

Le schéma d'ensemble et les oscillogrammes qui l'accompagnent montre la série des opérations effectuées.

En ce qui concerne la mesure simultanée de la pression du gaz, un dispositif barométrique de conception spéciale est utilisé. Les impulsions produites chaque fois que la surface du mercure établit un nouveau contact, commandent le relais qui précède l'échelle de deux. Aussi, l'enregistreur est actionné momentanément par une tension proportionnelle au temps t_v dont il a été question plus haut. Les repères nécessaires à la mesure de la pression constituent en même temps un moyen d'étalonnage continu de l'appareil.

La détermination absolue du Q de la cavité de mesure, est basée sur le fait que le rapport t_v/t_a lui est proportionnel. Les quantités t_v et t_a pouvant être mesurées de la façon indiquée plus haut, leur rapport s'obtient par une méthode de compensation mettant en jeu la résistance R. Cette résistance peut finalement être étalonnée directement en valeurs de Q.

3. **Premiers résultats.** — Nos essais préliminaires sur l'ammoniac indiquent que notre appareil peut mesurer une absorption de 0,2 à 20.10^{-3} neper/m avec une

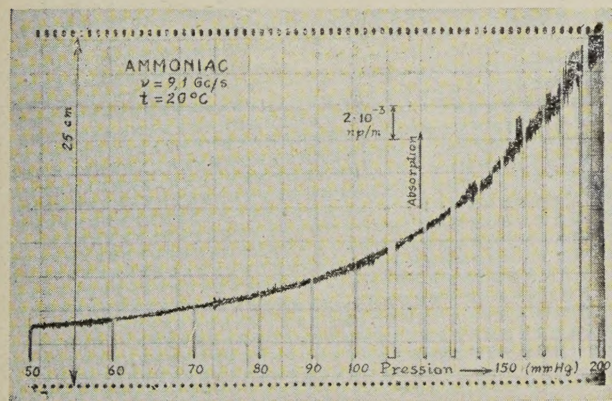


Fig. 3. — Enregistrement obtenu pour l'absorption par l'ammoniac.

précision de l'ordre de 1 %. La sensibilité maxima utilisable est de $0,5.10^{-3}$ neper/m pour une déviation totale de l'enregistreur. En ce qui concerne la mesure de l'indice de réfraction, l'appareil dispose d'une précision et d'une sensibilité meilleures. Des variations de l'ordre de 10^{-8} sur l'indice sont détectables. La figure 3 donne un exemple d'absorption à propos de l'ammoniac ; d'autres mesures sur divers gaz sont entreprises.

Lettre reçue le 10 avril 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] (*a*) Gozzini (A.) et Polacco (E.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 1497 ; 1652. (*b*) Battaglia (A.) et Gozzini (A.), *Onde El.*, mai 1955, **35**, 500.
[2] Battaglia (A.), Boudouris (G.), Bruin (F.), Gozzini (A.) et Ilias (D.), *Onde El.*, suppl. spécial (n° 376 *ter*), août 1958, **2**, 430.
[3] Boudouris (G.), *Thèse*, Université de Paris, 1958.

SPECTRES RAMAN DE MOLÉCULES POLYHALOGÉNÉES OBTENUS AVEC UN SPECTROMÈTRE A RÉSEAU PLAN

Par M. Michel Delhaye
et Mme M. B. Delhaye-Buisset,

C. N. R. S., Faculté des Sciences de Lille.

Spectromètre. — Une copie de réseau plan de Bausch and Lomb à réflexion orientée pour 6 000 Å (angle de blaze 40°23′) est utilisée avec un objectif Huet à trois lentilles de 470 mm de distance focale. Le réseau comporte 2 160 traits par mm, la surface gravée étant de 65 × 76 mm. La transmission de l'ensemble objectif-réseau est d'environ 0,5 dans le jaune et le rouge, en tenant compte de la perte de lumière due au petit cache qui masque les images de la fente d'entrée formées par réflexion sur les lentilles. En photographie, la bonne planéité du champ permet d'utiliser complètement des plaques 6,5 × 9 normales.

Ce montage présente de nombreux avantages sur les instruments à prismes généralement utilisés en spectroscopie Raman.

Pour une transmission du même ordre que celle d'un spectrographe à deux prismes, le réseau permet d'atteindre une dispersion beaucoup plus élevée. En effet, la dispersion est ici de l'ordre de 20 cm^{-1} par mm pour 6 000 Å, soit environ 3 fois plus grande que celle des appareils à prismes couramment utilisés vers 4 400 Å.

Le même instrument peut être aisément transformé en spectromètre photoélectrique en remplaçant le châssis photographique par une platine portant une fente courbe réglable de 20 mm de hauteur. Bien que le montage de Littrow soit moins recommandé dans ce cas que les dispositifs à miroirs, le facteur de mérite est cependant très honorable. En reprenant la notation proposée par Stamm [1], on trouve

$$\mathcal{L} = T.U.\frac{d\theta}{d\lambda} = 19 \times 10^{-5}$$

où T est la transmission, U l'étendue de faisceau du spectromètre et $d\theta/d\lambda$ la dispersion angulaire.

Spectres obtenus. — Afin d'établir une comparaison avec des montages Raman bien connus, nous présentons des enregistrements microphotométriques de spectres à résolution élevée obtenus d'une part, avec un spectrographe Huet B III à trois prismes $F/5{,}6$, et d'autre part avec notre appareil à réseau.

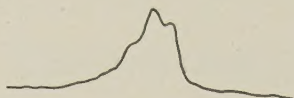


Fig. 1. — Structure isotopique de la raie 459 cm^{-1} de CCl_4. Réseau. Fente 0,03 mm. Excitatrice 5 460 Å du mercure.

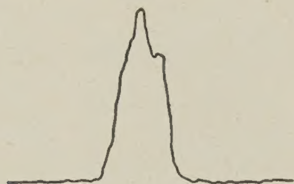


Fig. 2. — Structure isotopique de la raie 367 cm^{-1} de $SnCl_4$. Réseau. Fente 0,03 mm. Excitatrice 5 460 Å du mercure.

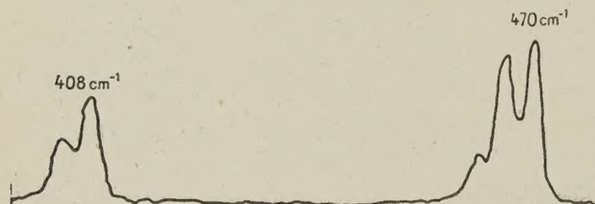


Fig. 3. — Mélange de chlorobromures de bore. Réseau. Fente 0,03 mm. La structure isotopique est bien visible pour les raies 470 cm^{-1} de BCl_3 et 408 cm^{-1} de $BBrCl_2$ excitées par la raie 5 460 Å du mercure.

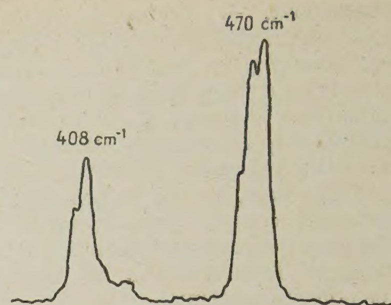


Fig. 4. — Même mélange que pour la figure 3. Spectre obtenu avec un spectrographe Huet B III à trois prismes $F/5{,}6$. Fente 0,03 mm. Excitation par 4 358 Å du mercure.

Nous pensons montrer par ces quelques exemples, qu'il est possible, avec un matériel de principe très simple, d'élargir commodément le domaine de la spectroscopie Raman, trop souvent limité à des études à basse résolution dans la région bleue du spectre visible. L'excitation par des radiations de grande longueur d'onde, par exemple 5 460 Å du mercure ou 5 875 Å de l'hélium, permet, non seulement d'étudier des substances colorées ou photosensibles, mais aussi d'atteindre aisément une résolution que l'on peut considérer comme excellente en spectroscopie moléculaire.

Lettre reçue le 29 avril 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Stamm (R.) et Salzmann (C.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 126-137.

Le Gérant: Maurice Blondin. — Dépôt légal : 2e trim. 1959. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).